DIE NATURWISSENSCHAFTEN

BEGRÜNDET VON A. BERLINER UND C. THESING

UNTER BESONDERER MITWIRKUNG VON

ERICH v. HOLST

HERAUSGEGEBEN VON

ERNST LAMLA

BEIRAT:

J. BARTELS · E. BEDERKE · H. BROCKMANN · P. TEN BRUGGENCATE · C. W. CORRENS · H. J. DEUTICKE
R. GRAMMEL · O. HAHN · R. HARDER · M. HARTMANN · W. HEISENBERG · A. KÜHN · M. v. LAUE
H. MARTIUS · R. W. POHL · W. WEIDEL

ORGAN DER MAX-PLANCK-GESELLSCHAFT ZUR FÖRDERUNG DER WISSENSCHAFTEN
ORGAN DER GESELLSCHAFT DEUTSCHER NATURFORSCHER UND ÄRZTE

SPRINGER-VERLAG / BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG

47. JAHRGANG **HEFT 3** (ERSTES FEBRUARHEFT) **1960**

INHALT

AUFSÄTZE Seite

Der chemolithotrophe Stoffwechsel. Von H. G. SCHLEGEL . . 49

KURZE ORIGINALMITTEILUNGEN

A Simple Method for the Harmonic Analysis of an Ultrasonic Wave. Von W. G. MAYER und E. A. HIEDEMANN 55

Winkelabhängigkeit des Röntgen-Bremsstrahlungsspektrums dicker Antikathoden bei 29 MeV. Von K. FELBINGER, H. HÄUFGLÖCKNER, J. NIEMANN und M. SCHEER 55

A New Method for Obtaining Flow Signals from the Electromagnetic Flow Meter. Von C. W. BARNES 56

Elektronenresonanzuntersuchungen an Organo-Metallkomplexen. Von H. NÖTH, J. VOITLÄNDER und M. NUSSBAUM . 57

A New Absorption Band in Nitric Acid-Aromatic Hydrocarbon System. Von (Miss) J. N. CHAUDHURI 57

Die Mischungswärmen im flüssigen System Silber-Zinn bei 975° C. Von F. E. WITTIG und E. GEHRING 57

Angriff von Glasoberflächen durch tierisches Gewebe. Von G. POHLMANN und F. OBERLIES 58

Kinetische Protondonatorwirkung hydratisierter Kationen. Von H. LEONHARDT und A. WELLER 58

Erionit, ein Fasermineral der Chabasitgruppe. Von H. STRUNZ 59

Über die Umwandlung künstlicher Braunsteine. Von G. GATTOW und O. GLEMSER 59

Über die Reaktion von Kondensationsprodukten aus γ-Pyronen und β-Dicarbonylverbindungen mit primären Aminen. Von F. EIDEN 60

Über die Kondensation von Flavonen mit zyklischen Säureamiden. Von F. EIDEN 61

Über die einstufige Darstellung von Acetalen bzw. Ketalen aus Kohlenwasserstoffen durch Autoxydation. Von W. TREIBS und R. SCHÖLLNER 61

Darstellung von Derivaten des 3-Aza-bicyclo-[3,3,1]-nonans. Von W. SCHNEIDER und H. GÖTZ 61

Die Aminosäure-Sequenz von Actinomycin C_1 und Actinomycin C_2. Von H. BROCKMANN, P. BOLDT und H.-S. PETRAS 62

Über die Bedeutung gewisser Ionen bei der Carotin-Biosynthese. Von L. REICHEL und H. MÜLLER-FREYMUTH . . . 62

Serologisch spezifische Adsorbentien. Von G. MANECKE, S. SINGER und K.-E. GILLERT 63

Über das diuretische Prinzip von Herniaria glabra L. Von L. HÖRHAMMER, H. WAGNER und W. PROBST 63

Über ein Zwischenprodukt bei der Epoxydierung des Hyoscyamins in der lebenden Pflanze. Von A. ROMEIKE 64

Die Veränderung des Serumeiweißbildes von Kaninchen durch tiefe Temperaturen; Ausmaß der Streuung. Von G. GILLISSEN und H. B. GROENEVELD 65

Die Zeiterregbarkeit von A- und B-Fasern somatischer Warmblüternerven während der Wallerschen Degeneration. Von H. J. LEHMANN 65

Zur Chemie der Blutgruppensubstanzen M und N sowie deren Beziehung zum Influenzavirus. Von E. ROMANOWSKA . . 66

Zur Ultrastruktur des Urethan-Lungentumors der Maus. Von P. KLÄRNER und R. GIESEKING 66

Eine einfache Methode zur mikroskopischen Beobachtung der Lysis von Bakterien durch Phagen. Von F. MACH 67

Elektronenmikroskopische Analyse der Innenstruktur von Mikrosporidiensporen. Von A. HUGER 68

Unterschiedliche Schwankungen der Temperaturempfindlichkeit bei Lang- und Kurztagpflanzen (Versuche zur Blütenbildung). Von B. SCHWEMMLE 68

Tagesperiodische Änderungen des Temperatur-Reaktionsvermögens bei Keimpflanzen. Von B. SCHWEMMLE und K. MEYER 69

Zur Wasseraufnahme keimender Konfiferensamen. Von W. ZENTSCH 70

Regulation of "Fiddlehead" Uncoiling in Ferns. Von B. R. VOELLER 70

Trennung von Schoßvorgang und Blütenanlage bei Glatthafer Arrhenatherum elatius (L.) J. et Pr. Von D. BOMMER . . . 71

BESPRECHUNGEN

M. HARTMANN, Die philosophischen Grundlagen der Naturwissenschaften. (Ref.: J. HÄMMERLING) 71

Handbuch der Physik, Bd. 3, Teil 2: Prinzipien der Thermodynamik und Statistik. (Ref.: R. HAASE) 72

E. KRÖNER, Kontinuumstheorie der Versetzungen und Eigenspannungen. (Ref.: G. LEIBFRIED) 72

DIE NATURWISSENSCHAFTEN

Begründet 1913 von *A. Berliner* und *C. Thesing*. 1934/35 herausgegeben von *H. Matthée*, 1936—1944 herausgegeben von *F. Süffert*, 1945—1949 herausgegeben von *A. Eucken*.

Beilage: „Mitteilungen der Gesellschaft Deutscher Naturforscher und Ärzte".

Bildet die Fortsetzung der „Naturwissenschaftlichen Rundschau", begründet 1886 und bis 1912 (Jahrgang 27) herausgegeben von *J. Bernstein, V. Meyer, B. Schwalbe, W. Sklarek* u. a. Braunschweig, F. Vieweg & Sohn.

Organ der Gesellschaft Deutscher Naturforscher und Ärzte und Organ der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften (bis 1948 Organ der Kaiser-Wilhelm-Gesellschaft).

Die **„Naturwissenschaften"** erscheinen zweimal monatlich. Bestellungen nimmt jede Buchhandlung und jedes Postamt entgegen. Preis vierteljährlich 15.— DM, für das einzelne Heft 3.— DM, zuzüglich Postgebühren. Für Mitglieder der Gesellschaft Deutscher Naturforscher und Ärzte und Studierende der Naturwissenschaften ermäßigt sich der Bezugspreis auf vierteljährlich 12.— DM zuzüglich Zustellgebühren. Lieferung läuft weiter, wenn nicht vier Wochen vor Quartalschluß abbestellt wird. Der Bezugspreis ist im voraus zahlbar.

Grundsätzlich dürfen nur Arbeiten eingereicht werden, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind. Der Autor verpflichtet sich, sie auch nachträglich nicht an anderer Stelle zu publizieren. Mit der Annahme des Manuskripts und seiner Veröffentlichung durch den Verlag geht das Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder einschließlich des Rechts der photomechanischen Wiedergabe oder einer sonstigen Vervielfältigung an den Verlag über. Jedoch wird gewerblichen Unternehmen für den innerbetrieblichen Gebrauch nach Maßgabe des zwischen dem Börsenverein des Deutschen Buchhandels e.V. und dem Bundesverband der Deutschen Industrie abgeschlossenen Rahmenabkommens die Anfertigung einer photomechanischen Vervielfältigung gestattet. Wenn für diese Zeitschrift kein Pauschalabkommen mit dem Verlag vereinbart worden ist, ist eine Wertmarke im Betrage von DM 0.30 pro Seite zu verwenden. *Der Verlag läßt diese Beträge den Autorenverbänden zufließen.*

Sonderdrucke: Den Verfassern von Originalbeiträgen und Kurzen Originalmitteilungen stehen 75 Exemplare kostenfrei zur Verfügung.

Anschrift der Redaktion:
(20b) Göttingen, Jennerstr. 21, Tel. 59717

Anzeigen werden von der Anzeigenabteilung des Verlages (Berlin-Wilmersdorf, Heidelberger Platz 3, Fernsprecher 830301) angenommen. Die Preise wolle man unter Angabe der Größe und des Platzes erfragen.

Springer-Verlag
Berlin · Göttingen · Heidelberg

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in dieser Zeitschrift berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinne der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Redaktionelle Hinweise

I. Allgemeines

1. Bei der Einsendung von Manuskripten an „Die Naturwissenschaften" bittet die Redaktion die Herren Autoren, stets im Auge zu behalten, daß die Zeitschrift in erster Linie den Wünschen und Interessen des weiten Kreises ihrer Leser zu dienen hat und daß daher ihnen gegenüber Sonderwünsche der Herren Autoren in bezug auf Inhalt, Form und Umfang ihrer Veröffentlichung zurücktreten müssen, falls die Redaktion dies für erforderlich hält.

2. Vor allem bittet die Redaktion, von der Einsendung von Aufsätzen Abstand zu nehmen, die nur für einen engbegrenzten Leserkreis verständlich und von Interesse sind und die daher in einer Fachzeitschrift ihren richtigen Platz haben. Ausnahmen bilden knapp gefaßte Schilderungen der Ergebnisse eben fertiggestellter Arbeiten; für diese ist die Rubrik „KOM" („Kurze Originalmitteilungen") vorgesehen. Wegen Platzmangels sind allerdings auch hier gewisse Einschränkungen nötig. In bezug auf den Inhalt: Angenommen werden können nur wirklich wichtige Arbeiten (z. B. keine bloßen Analogiearbeiten). In bezug auf den Umfang: Im Durchschnitt kann für eine einzelne KOM nur der Raum einer Spalte (etwa 1000 Silben) zur Verfügung gestellt werden.

3. Die KOM erscheinen „unter ausschließlicher Verantwortung der Autoren". Eine wissenschaftlich-kritische Stellungnahme der Herausgeber zu ihrem Inhalt erfolgt nicht. Die Redaktion prüft lediglich, ob ein genügendes Allgemein-Interesse vorliegt.

4. „Kurze Originalmitteilungen" aus dem englischen und französischen Sprachgebiet können in der Originalsprache veröffentlicht werden.

II. Spezielle Hinweise

Alle Sendungen und Zuschriften sind zu richten an:

Redaktion der Naturwissenschaften,
(20b) Göttingen, Jennerstr. 21, Tel. 59717.

In sämtlichen Fällen erhalten die Autoren eine Bestätigung über das Eintreffen von Manuskripten sowie über deren Annahme oder Ablehnung. In den Aufsätzen sind seltene und nur einem kleinen Leserkreis verständliche Fachausdrücke nach Möglichkeit zu vermeiden oder in einer Fußnote kurz zu erläutern. Literaturzitate sind fortlaufend zu numerieren; die angeführten Arbeiten werden dann in einem Literaturverzeichnis am Schluß der Arbeit zusammengestellt. Bei Erläuterungen des Textes durch Figuren ist überflüssiger Aufwand zu vermeiden. Figurenvorlagen für Strichätzungen sind so sorgfältig herzustellen, daß nach ihnen ohne weitere Rückfragen Reinzeichnungen angefertigt werden können. Diese werden zur Zeitersparnis den Autoren im allgemeinen nicht vorgelegt, sondern seitens der Redaktion kontrolliert.

Photographische Abbildungen (Autotypien) können gebracht werden, soweit erforderlich. In vielen Fällen läßt sich jedoch das Wesentliche durch eine (leichter reproduzierbare) Zeichnung ebensogut zeigen.

Korrekturen

Die Autoren der Aufsätze, Berichte und Buchbesprechungen erhalten eine Fahnenkorrektur, deren umgehende Erledigung und Rücksendung erbeten wird.

Bei den KOM wird zur Beschleunigung des Erscheinens die Korrektur von Text und Abbildung von der Redaktion besorgt, soweit nicht der Autor bei Einsendung des Manuskriptes ausdrücklich den Wunsch äußert, diese Arbeit selbst vorzunehmen. Bei KOM ohne Figuren soll hierdurch das Erscheinen innerhalb 4 Wochen nach Eingang bei der Redaktion ermöglicht werden.

Besprechungsexemplare

Es wird gebeten, von der unverlangten Zusendung von Besprechungsexemplaren abzusehen und zunächst eine Anfrage an die Redaktion zu richten, die gegebenenfalls dann ein Exemplar anfordern wird. Für die Rückgabe unverlangter Besprechungsexemplare kann keinerlei Gewähr übernommen werden.

Die Wissenschaft von den Sternen

Ein Überblick über Forschungsmethoden und -ergebnisse der Fixsternastronomie

Von Professor Dr. W. Kruse, weil. Observator der Sternwarte Hamburg-Bergedorf

Zweite, verbesserte Auflage bearbeitet von Dr. W. Dieckvoss, Assistent an der Sternwarte Hamburg-Bergedorf (Verst. Wissenschaft. Bd. 43). Mit 106 Abbildungen. XII, 179 Seiten Kl.-8°.
Ganzleinen DM 7,80

SPRINGER-VERLAG · BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG

DIE NATURWISSENSCHAFTEN

47. Jahrgang Heft 3 (Erstes Februarheft) 1960

Der chemolithotrophe Stoffwechsel

Von H. G. SCHLEGEL, Göttingen

Als WILHELM PFEFFER [31] die Begriffe Thermosynthese, Chemosynthese, Elektrosynthese und Photosynthese prägte und in sein Lehrbuch der Pflanzenphysiologie aufnahm, stand er wohl unter dem Eindruck der Betrachtungsweise, die durch JULIUS ROBERT MAYER in der Biologie angeregt worden war. Mit seinen über das Stoffliche hinausgehenden Überlegungen, die zur Aufstellung des Energieerhaltungssatzes in der Physik führten, hat MAYER das Energieprinzip in die Biologie eingeführt und der Entwicklung der Physiologie weit vorausgegriffen.

In seiner Schrift „Die organische Bewegung in ihrem Zusammenhang mit dem Stoffwechsel" wendet er den Satz der Umwandelbarkeit der Energieformen auf die Photosynthese an: „Die Sonne ist eine nach menschlichen Begriffen unerschöpfliche Quelle physischer Kraft. Der Strom dieser Kraft, der sich auch über unsere Erde ergießt, ist die beständig sich spannende Feder, die das Getriebe irdischer Tätigkeiten im Gange hält ..."

Das prinzipielle Geschehen der Photosynthese im besonderen, aber auch jeder anderen Synthese von energiereichen Verbindungen im allgemeinen formuliert MAYER in dem Satz: „Die Pflanzen nehmen eine Kraft, das Licht, auf und bringen eine Kraft hervor: die chemische Differenz" [24].

Diese Wendung mutet äußerst modern an. Die chemische Differenz, wir würden heute sagen, das Potential zwischen Wasserstoff und Sauerstoff ist es, das den Lebensprozeß unterhält. Zwischen den beiden Polen Wasserstoff und Sauerstoff spielt sich das Leben ab.

Lediglich die photosynthetisch tätigen grünen Pflanzen sind in der Lage, unter Verwendung einer anderen Energieart als chemischer Energie ein solches Potential aufzubauen. Nur sie vermögen im Prozeß der Photolyse des Wassers den Wasserstoff vom Sauerstoff zu trennen und den Wasserstoff gewissermaßen in einem metastabilen Zustand in Kohlenstoffbindung festzulegen. Diesen Stoffwechseltyp der Verwertung von Strahlungsenergie und Kohlendioxyd bezeichnete WILHELM PFEFFER als *Autotrophie* (Fig. 1).

Alle nicht-photosynthetischen Organismen schalten sich irgendwie in den Potentialabfall zwischen Wasserstoff und Sauerstoff ein. Tiere, Pilze und die meisten Bakterien — kurz, alle nicht grünen Organismen — benötigen organische Substanzen zu ihrer Ernährung. Normalerweise wandeln sie einen Teil der aufgenommenen organischen Substanz in körpereigenes Material um und verbrennen einen Teil, um die notwendige Energie zu gewinnen. Mit PFEFFER bezeichnen wir diesen Stoffwechseltyp als *Heterotrophie* (Fig. 2).

Wenn man bei der photosynthetischen Kohlenhydratbildung dem Wasserstoff die primäre Funktion zuschreibt und den aus der Atmosphäre gebundenen Kohlenstoff als bloßen Akzeptor und Träger des Wasserstoffs ansieht, so entspricht das auch seiner Rolle im Energiehaushalt der heterotrophen Lebewesen. Im Stoffwechsel wird die Energie nicht direkt, sondern über eine große Anzahl von Teilschritten freigesetzt. Dabei wird der Kohlenstoff vom Wasserstoff getrennt. Die bei der stufenweisen Oxydation des Wasserstoffs freiwerdende Energie liefert die not-

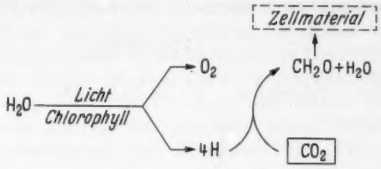


Fig. 1. Schema des autotrophen Stoffwechsels der grünen Pflanzen (Photosynthese): Aufbau der Zellsubstanz aus Kohlendioxyd und Wasser unter Verwertung von Lichtenergie

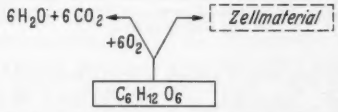


Fig. 2. Schema der oxydativen Assimilation, des Grundtypus des chemoorganischen (heterotrophen) Stoffwechsels

wendige Lebensenergie. Demgegenüber fällt die bei der Kohlendioxydbildung auftretende Energie kaum ins Gewicht. Der Endabbau der organischen Verbindungen erfolgt im Citronensäurezyklus. Im Verlaufe reversibler Reaktionen wird der Kohlenstoff als CO_2 abgespalten und der Wasserstoff auf Coenzyme übertragen. Zwar wird auch bei der Abscheidung des Kohlenstoffs Energie frei. Ihr Betrag ist aber äußerst gering im Vergleich zu den Beträgen freier Energie, die bei der Vereinigung des durch die Coenzyme über die Redoxsysteme der Atmungskette weitergereichten Wasserstoffs mit dem Sauerstoff entbunden werden. Die Energie wird in der Zelle also im Zuge einer gesteuerten Knallgasreaktion gewonnen, und „die Kohlenstoffverbindungen sind also als geeignete Wasserstoffträger für die biochemische Knallgasreaktion anzusehen" [25].

Wenn dem Kohlenstoff aber nur eine Trägerfunktion für den Wasserstoff zukommt, so sollten auch Verbindungen des Wasserstoffs mit anderen Elementen als Wasserstofflieferanten dienen können. Insbesondere die Wasserstoffverbindungen des Schwefels und Stickstoffs, die neben dem Kohlenstoff im wesentlichen Bausteine der Lebewesen darstellen, sollten zur Verwertung durch gewisse Organismen geeignet sein.

Es bedurfte nicht erst deduktiver Betrachtungen, um nach diesen Organismen zu fahnden. Das Konzept der *Chemoautotrophie* als eines besonderen neuen Stoffwechseltyps geht auf den großen russischen Forscher

S. N. WINOGRADSKY zurück, der 1885 bis 1887 bei DE BARY in Straßburg über die Morphologie und Physiologie der fädigen Schwefelbakterien arbeitete. Im Laufe seiner Studien beobachtete WINOGRADSKY [47], daß farblose und purpurfarbene Schwefelbakterien *(Beggiatoa* und *Chromatium)* Schwefelwasserstoff oxydierten. Setzte er den Fäden von *Beggiatoa* Schwefelwasserstoff zu, so traten in den Zellen stark lichtbrechende Kügelchen auf, die nach Aufbrauch des Schwefelwasserstoffs wieder verschwanden. Die Oxydation von Schwefelwasserstoff unter Ablagerung von intrazellulären Schwefelkugeln und deren Weiteroxydation zu Sulfat ließ sich mehrfach wiederholen.

In den darauffolgenden Jahren widmete sich WINOGRADSKY der Gruppe der nitrifizierenden Bakterien, brachte sie in Reinkultur und untersuchte ihren Stoffwechsel [48]. Auch diese Bakterien entwickelten sich in einem streng anorganischen Medium.

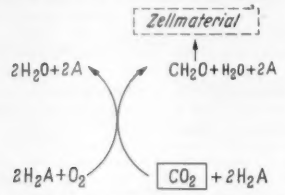


Fig. 3. Schematische Darstellung des chemolithotrophen Stoffwechsels: Oxydation eines anorganischen H-Donators (H_2A) und Verwertung der auftretenden Energie zur Synthese von Zellmaterial aus Kohlendioxyd

Später wurden neue Formen beschrieben, die Schwefelwasserstoff, Schwefel und molekularen Wasserstoff zu oxydieren vermögen. Verwandte Gattungen verwerten sonst so giftige Verbindungen wie Kohlenmonoxyd und Rhodanid, und wieder andere vermögen sich in das Potential zwischen zwei- und dreiwertigem Eisen einzuschalten.

Wenn auch der Stoffwechsel dieser Bakteriengruppe recht absonderlich anmutet, so haben doch diese Organismen mit anderen den Aufbau der Zellsubstanz aus Kohlenstoffverbindungen gemeinsam. Da die betrachteten Organismen keinen organisch gebundenen Kohlenstoff aufnehmen, kommt noch ein weiteres Attribut hinzu: die Befriedigung des Kohlenstoffbedarfs zum Aufbau der Zellsubstanz aus dem Kohlendioxyd der Atmosphäre (Fig. 3). Mit der Fähigkeit, den Kohlenstoff aus dem Kohlendioxyd der Luft zu gewinnen, stehen sie den photosynthetischen grünen Pflanzen nahe. Nach der Definition PFEFFERs ist ihre Lebensweise also als *autotrophe* zu bezeichnen, im Gegensatz zu der auf dem Ab- und Einbau organischer Substanzen beruhenden *heterotrophen* Lebensweise.

Mit diesen Fähigkeiten, einerseits anorganische H-Donatoren als Energiequellen zu nutzen und andererseits Kohlendioxyd zu fixieren, nehmen diese Mikroorganismen eine interessante Zwischenstellung ein. Ihre Unfähigkeit, die chemische Differenz, das Potential zwischen Wasserstoff und Sauerstoff unter Verwertung von Strahlenenergie selbst herzustellen, grenzt sie gegen die chlorophyllführenden Pflanzen ab. Sie bedienen sich also chemischer Energie und sind verbatim chemotroph wie Pilze und Tiere. Den grünen Pflanzen sind sie aber durch die Fähigkeit verwandt, den notwendigen Kohlenstoff durch Aneignung des Kohlendioxyds aus der Atmosphäre zu gewinnen.

Man bezeichnet diesen Stoffwechseltyp als „Chemoautotrophie" [32] oder „Chemolithotrophie"[1]).

Energiequelle	*Stoffwechseltyp*	*C-Quelle*
Strahlung	Photoautotrophie (grüne Pflanzen)	Kohlendioxyd
molekularer oder (anorganisch oder organisch) gebundener Wasserstoff	Chemolithotrophie	Kohlendioxyd
	Chemoorganotrophie (Tiere, Pilze)	Organisch gebundener Kohlenstoff.

Bei den genannten oxydierbaren anorganischen Verbindungen kommt es nicht auf den Wasserstoffgehalt als solchen an, sondern auf die dem niederen Potential entsprechende Tendenz, unter Elektronenabgabe oxydiert zu werden. Der Terminus Wasserstoff-Donator ist also gleichbedeutend mit Elektronen-Donator. Die Fähigkeit zur Verwertung eines anorganischen Elektronendonators setzt das Vorhandensein von Enzymen zur Abspaltung des Wasserstoffs oder von Elektronen voraus. Der eigentliche Energiegewinn erfolgt dann im Zuge des Elektronentransports über die Redoxsysteme der Atmungskette zu den Elektronen-Akzeptoren: Sauerstoff bei oxybiontischen Organismen, oxydierte anorganische Verbindungen (SO_4'', NO_3') bei anoxybiontischen Lebewesen.

Im folgenden werden einige Vertreter des chemolithotrophen Stoffwechseltyps im Hinblick auf die Beziehungen zu organotrophen und phototrophen Organismen vorgestellt [28].

Schwefeloxydierende Bakterien

Die fadenförmigen Schwefelbakterien, die H_2S unter intermediärer Ablagerung elementaren Schwefels zu Schwefelsäure oxydieren

$$S^{--} + {}^1/_2\,O_2 \rightarrow O^{--} + S$$
$$S + 1^1/_2\,O_2 + O^{--} \rightarrow SO_4^{--}$$

und an denen der Stoffwechseltyp der Chemolithotrophie entdeckt worden war, sind seit WINOGRADSKYs bahnbrechenden Arbeiten kaum untersucht worden; daß sich die Kenntnisse über die Dynamik des Stoffwechsels dieser Formen kaum vertieft haben, ist auf unzulängliche Bemühungen um die Aufklärung der Standortbedingungen und der Kulturphysiologie zurückzuführen.

Wegen der zugleich einfacheren Haltung im Laboratorium unter definierten Wachstumsbedingungen haben seither andere Schwefelbakterien eine wesentlich intensivere Bearbeitung erfahren. Die in der Gattung *Thiobacillus* zusammengefaßten winzigen Stäbchenformen warteten mit einer Reihe bemerkenswerter Eigenschaften auf [4]. Während der Oxydation von Schwefel und Thiosulfat wird Schwefelsäure frei:

$$S_2O_3^{--} + 2\,O_2 + O^{--} \rightarrow 2\,SO_4^{--}.$$

[1]) Die hier gebrauchte Terminologie zur Kennzeichnung verschiedener Ernährungstypen der Mikroorganismen auf Grund ihrer Energiequellen wurde gelegentlich einer grundlegenden Erörterung dieser Fragen [9] eingeführt:

A. *Phototrophie:* Die Energie entstammt vorwiegend photochemischen Reaktionen.
1. Photolithotrophie: Wachstum ist von exogenen anorganischen H-Donatoren abhängig.
2. Photoorganotrophie: Wachstum ist von exogenen organischen H-Donatoren abhängig.

B. *Chemotrophie:* Die Energie entstammt chemischen Dunkelreaktionen.
1. Chemolithotrophie: Wachstum beruht auf der Oxydation exogener anorganischer Substanzen.
2. Chemoorganotrophie: Wachstum beruht auf der Oxydation oder Vergärung exogener organischer Substanzen.

Die Organismen sind außerordentlich säureresistent; einige Vertreter der Gattung gedeihen noch, wenn die Konzentration an Schwefelsäure $^1/_{10}$ Normalität erreicht hat. Einen wertvollen Hinweis auf die biochemischen Vorgänge, die der Entbindung molekularen Stickstoffs (Denitrifikation) zugrunde liegen, lieferte ein anaerober nitratreduzierender *Thiobacillus (Th. denitrificans)*. Er benötigt zum Wachstum zusätzlich zu Nitraten als Stickstoffquelle Ammonsalze. Obwohl diesem *Thiobacillus* große Mengen von gebundenem Stickstoff in Form von Nitrat zur Verfügung stehen und zu N_2 reduziert werden, vermag er es nicht, sie zur Eiweißsynthese zu nutzen. Offenbar fehlt diesem Organismus das zur vollständigen Reduktion des Nitrats zu Ammoniak nötige Enzymsystem. Die Tatsache, daß er dennoch N_2 freisetzt, macht Intermediärprodukte der Denitrifikation unwahrscheinlich, in denen der Stickstoff auf der Reduktionsstufe des Ammoniaks vorliegt.

Die Leichtigkeit, mit der sich die *Thiobacilli* im Laboratorium heranziehen und handhaben lassen, gab Veranlassung, eine seit langem schwebende Frage des Energietransportes der Lösung näherzubringen.

Nachdem an der Hefezelle und am Muskel die Rolle der Phosphorverbindungen als Mittler und Speicher von Energie erkannt worden war, lag es nahe, die entwickelten Vorstellungen auf den Stoffwechsel der Pflanzen zu übertragen. Möglicherweise waren die neuentdeckten Phosphorverbindungen die entscheidenden Glieder, die die Reaktionen der Energiegewinnung auf der einen Seite mit denen der Energieverwertung auf der anderen Seite verbanden, und vielleicht war auch die zeitliche Trennung beider Prozesse möglich. Mehrere Jahre bevor diese Frage an den grünen Pflanzen gestellt und experimentell angegangen wurde, erschien eine in ihrer Konzeption und in den Prinzipien der Vorgehensweise glänzende Arbeit an den *Thiobacilli* [*45*]. Die Experimentalbefunde schienen die Arbeitshypothese wunderbar zu bestätigen. Während der Veratmung des Schwefels wurde anorganisches Phosphat in Form von energiereichen Verbindungen festgelegt. Nach Entfernung des Schwefels und Zusatz von Kohlendioxyd zeigte das Auftreten freier Phosphorsäure den Abbau energiereicher Verbindungen an. Die zeitliche Trennung von energieliefernden Oxydationsreaktionen und energieverwertenden Syntheseprozessen schien damit gelungen. Nachprüfungen der Arbeit ergaben, daß die Ergebnisse falsch und die Interpretation zu einfach waren [*3*], [*26*]. Der Wert dieser Untersuchungen liegt in einer guten Konzeption. Die Konzeption war als Arbeitshypothese sogar so gut, daß sie den Experimentatoren die nötige Unbefangenheit nahm. Als heuristisches Prinzip erwies sich die Untersuchung an Schwefelbakterien jedoch insbesondere für die Photosyntheseforschung von weittragender Bedeutung [*10*].

Eisenbakterien

Die Isolierung und eingehende Untersuchung eines anderen stäbchenförmigen Bakteriums hat endlich auch die Gewißheit gebracht, daß Leben auf der Grundlage einer Eisenoxydation überhaupt möglich ist:

$$Fe^{++} \rightarrow Fe^{+++} + e.$$

Bei der Oxydation von Ferroeisen zu Ferrieisen wird nur äußerst wenig Energie frei, und es müssen schon große Mengen Eisen oxydiert werden, um die für synthetische Prozesse notwendige Energie zu gewinnen. In der freien Natur findet man an einigen Standorten beachtliche Anhäufungen von Eisenoxydhydraten und in diesen Massen nur wenige Bakterien. In dem großen Verhältnis von abgeschiedenem oxydiertem Eisen zu aufgebauter Zellsubstanz sah man lange Zeit eines der wenigen Argumente, die sich für die chemolithotrophe Lebensweise der klassischen Eisenbakterien wie *Gallionella* und *Leptothrix* anführen ließen [*8*], [*33*]. Obwohl die Eisenbakterien zu den betonten Eckpfeilern der Autotrophiehypothese WINOGRADSKYs zählen, ermangelt es heute noch einer exakten Untersuchung an Reinkulturen, die die autotrophe Natur der klassischen Eisenbakterien zweifelsfrei bewiese.

Um so bemerkenswerter erscheint die Auffindung eines *Ferrobacillus*, der in sauren eisenhaltigen Nährmedien zur Entwicklung gelangt, in denen es kaum zu einer spontanen, nicht-biologischen Eisenoxydation kommt. Dieser *Ferrobacillus ferrooxydans* oxydiert Ferro- zu Ferriverbindungen und nutzt die freiwerdende Energie zur Synthese seiner Zellsubstanz aus Kohlendioxyd und Mineralien [*21*], [*40*].

Stickstoffverbindungen oxydierende Bakterien

In das Potential zwischen Ammoniak und Sauerstoff schalten sich die nitrifizierenden Bakterien *Nitrosomonas* und *Nitrobacter* ein [*11*]. Trotz intensiver Untersuchungen sind die Kenntnisse über diese theoretisch wie praktisch gleichermaßen bedeutenden Formen noch völlig unzureichend. Sie bieten der Forschung noch zahlreiche mit einfachen Mitteln zu untersuchende, aber viel Geduld erheischende Probleme, bevor intimere Fragen ihres Stoffwechsels angegriffen werden können. Die Schwierigkeiten ihrer Erhaltung und Vermehrung in Reinkultur im Laboratorium scheinen nach neuen Untersuchungen überwunden zu sein [*12*]. Fragen der Wachstumshemmung durch organische Substanzen in Reinkultur, die in situ, also am natürlichen Standort im Boden, kaum in Erscheinung tritt [*19*], ebenso wie Permeabilitätsfragen und die Natur der an der Ammoniakoxydation und Atmung beteiligten Enzymsysteme verdienen Beachtung.

Die schwefeloxydierenden Bakterien und Nitrifikanten sowie das eisenoxydierende Bakterium gelten als streng oder obligat autotroph; sie sind genötigt, die Zellsubstanz aus anorganischen C- und N-Quellen aufzubauen und den Energiebedarf aus der Oxydationsenergie anorganischer Substanzen zu decken. Die Unfähigkeit, auf organischen Substraten zu wachsen, kann verschiedene Ursachen haben. Es ist äußerst unwahrscheinlich, daß sich der Intermediärstoffwechsel der obligat Autotrophen von dem der Organotrophen grundlegend unterscheidet. In *Thiobacillus thiooxydans* ließen sich nicht nur Pantothensäure, Nikotinsäure, Aneurin, Riboflavin, Pyridoxin und Biotin, sondern auch Glucose und Intermediärprodukte des Ribulosephosphatzyklus nachweisen [*29*], [*43*], [*2*]. Die Tatsache, daß beim Schütteln der Zellen in einem Glucosemedium der Glucosegehalt abnimmt, deutet auf einen von den Zellen bewirkten Glucoseumsatz und schließt Permeabilitätsschwierigkeiten als Ursache der Unfähigkeit zur Synthese der Zellsubstanz aus organischen Substraten aus [*13*].

Die Oxydation von organischen Substraten scheint bei den *Thiobacilli* (außer *Thiobacillus novellus*) [*38*], [*42*] somit nicht die zu synthetischen Leistungen notwendige Energie abzugeben. Es bleibt aufzuklären, was die Unfähigkeit zur Verwertung organischer Substrate verursacht und welche Stoffwechselschritte bei den obligat chemolithotrophen Bakterien nicht miteinander gekoppelt bzw. blockiert sind.

Wasserstoffoxydierende Bakterien

Von den obligat autotroph lebenden, anorganische Schwefel- und Stickstoffverbindungen oxydierenden Bakterien unterscheidet sich die Gruppe der wasserstoffoxydierenden Bakterien durch das Vermögen, sowohl autotroph mit molekularem Wasserstoff und Kohlendioxyd als auch heterotroph mit organischen Verbindungen zu gedeihen. Je nach den Milieuverhältnissen neigen sie mehr dem einen oder anderen Stoffwechseltyp zu. Für diese Gruppe besteht die Notwendigkeit, den Zellkohlenstoff in Form von Kohlendioxyd zu assimilieren, nur fakultativ. Dieses doppelte Antlitz, die Zugehörigkeit zu zwei Stoffwechselklassen, läßt die wasserstoffoxydierenden Bakterien als Versuchsobjekte für die Klärung von Fragen des Zusammenspiels einzelner Stoffwechselprozesse besonders geeignet erscheinen. Adaptationserscheinungen, die Betätigung einzelner Enzymsysteme nach verschiedenartiger Vorkultur, Koppelungsbeziehungen und energetische Fragen erfordern eingehende Bearbeitung.

Die „Klassiker" unter den wasserstoffoxydierenden Bakterien, die aeroben „Knallgasbakterien", bewältigen die biologische Knallgasreaktion par excellence. Sie hatten die Aufmerksamkeit der am Energiehaushalt der Pflanzen interessierten Botaniker deshalb schon zeitig auf sich gelenkt, weil sich an ihnen die stöchiometrischen Verhältnisse des umgesetzten Wasserstoffs zu dem aufgenommenen Kohlendioxyd leicht bestimmen lassen und sich somit der energetische Wirkungsgrad berechnen läßt [*22*], [*23*], *37*], [*39*]. Ungefähr 30% der gesamten bei der Wasserstoffoxydation freigesetzten Energie werden zur Assimilation des Kohlenstoffs und zum Aufbau der Zellsubstanz genutzt. Im heterotrophen Stoffwechsel dienen die Nahrungsstoffe sowohl der Energieproduktion als auch der Substanzbildung, stellen also Wasserstoff-Donatoren und substantielle Vorstufen des Zellmaterials zugleich dar. Knallgasbakterien vermögen durch Oxydation „nackten", nicht an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffs Energie zu gewinnen und gleichzeitig CO_2 oder organische Substanzen zu assimilieren. Bei den Knallgasbakterien lassen sich Bedingungen herstellen, unter denen die zur Aufrechterhaltung des Lebenspotentials und für den Aufbau der Zellsubstanz notwendige Energie allein der Wasserstoffoxydation entstammt und die Nährstoffe verlustlos eingebaut werden können. Ob die beobachteten Erscheinungen die Summe einer oxydativen Assimilation und einer gleichzeitig ablaufenden CO_2-Fixierung darstellen oder von der Zelle ein mehr direkter Weg beschritten wird, ist noch nicht erwiesen.

Die Umsetzung mit freiem Sauerstoff ist nicht der einzige Vorgang, in dem der molekulare Wasserstoff verwertet werden kann. Für die Schwefelwasserstoffproduktion in verschmutzten Gewässern ist ein Bakterium der Gattung *Vibrio* verantwortlich, das unter Verwertung von organischen Säuren und Alkoholen gelöste Sulfate zu Schwefelwasserstoff reduziert. Bei diesem anoxybiontischen Organismus, *Desulfovibrio desulfuricans*, fungiert Sulfat als Elektronen-Akzeptor. Wie man vor wenigen Jahren erkannte, lassen sich diese organischen Verbindungen durch molekularen Wasserstoff und Kohlendioxyd ersetzen [*46*]. *Desulfovibrio* zählt demnach zu den fakultativ chemolithotroph lebenden Mikroorganismen, für die nicht die Notwendigkeit, sondern die Möglichkeit, Kohlendioxyd zu fixieren, charakteristisch ist. Es ist bemerkenswert, daß das den molekularen Wasserstoff aktivierende Enzym Hydrogenase bei *Desulfovibrio* konstitutiv zu sein scheint, d.h. von der Zelle gebildet wird, unabhängig davon, ob der Organismus mit oder ohne organische Substrate, in Gegenwart oder Abwesenheit von Wasserstoff kultiviert wird [*1*]. Dieses Verhalten steht im Gegensatz zu den meisten anderen untersuchten Wasserstoffbakterien, bei denen die Bildung dieses Enzyms lediglich in Gegenwart von Wasserstoff induziert wird.

Verdanken hier die chemolithotrophen Organismen die Erweiterung ihres Kreises einer Reihe mehr oder weniger zufälliger Beobachtungen über die Aktivierung des Wasserstoffs und seine Verwertung, so führte zur Entdeckung eines anderen Typs von wasserstoffoxydierenden Bakterien ein auf generalisierender Induktion beruhendes Postulat A. J. KLUYVERs [*44*].

Sozusagen als Tatbestände lagen 1950 vor: Der Wasserstoff kann mit Sauerstoff als Elektronenakzeptor oxydiert werden; Vertreter dieses Stoffwechseltyps sind die Knallgasbakterien. Wasserstoff kann aber auch mit Sulfat als Elektronenakzeptor oxydiert werden: durch die ebengenannten Sulfatreduzenten. Wasserstoff kann zur Methanbildung aus CO_2 dienen *(Methanosarcina)*.

$$4\,H_2 + 2\,O_2 \rightarrow 4\,H_2O$$
$$4\,H_2 + H_2SO_4 \rightarrow 4\,H_2O + H_2S$$
$$4\,H_2 + H_2CO_3 \rightarrow 3\,H_2O + CH_4.$$

Als weitere Tatbestände fand KLUYVER vor: daß die Nitratreduktion weit verbreitet ist und zahlreiche Mikroorganismen zu dem Stickstoffverlust im Boden durch Denitrifikation beitragen. Alle diese Nitratreduzierer verwerten organische Verbindungen als Wasserstoffquelle und benutzen Nitrat als Elektronen-Akzeptor. Warum sollte es also nicht nitratreduzierende Mikroorganismen geben, die an Stelle von organischen Substraten molekularen Wasserstoff nutzen können und ihren Kohlenstoffbedarf aus dem atmosphärischen CO_2 decken? So postulierte KLUYVER einen neuen chemolithotrophen Mikroorganismus: eine Lebensform, die sich in das Potential zwischen Wasserstoff und Nitrat einzuschalten vermag:

$$4\,H_2 + HNO_3 \rightarrow 3\,H_2O + NH_3.$$

Zuerst überprüfte KLUYVER alle in der Delfter Mikroorganismensammlung vorhandenen Nitratreduzierer auf ihre Fähigkeit, Wasserstoff zu verwerten und als Wasserstoffbakterien zu wachsen; er hatte aber keinen Erfolg. Unter den bekannten war der postulierte Organismus also nicht zu finden. Wenn er überhaupt existierte, so mußte er unter den noch unerforschten Formen zu suchen sein. Unter Anwendung der spezifischen Selektionstechnik gelang es schließlich, einen Organismus in Anreicherung zu

bringen, der unter Wasserstoff anaerob mit Nitrat als Elektronen-Akzeptor und CO_2 als einziger Kohlenstoffquelle wuchs. Nach mehrfachen Übertragungen gingen die Kulturen aber regelmäßig ein. Erst der Zusatz einer Wuchsstoffquelle in Form von Hefeextrakt ermöglichte das Wachstum auch bei kontinuierlicher Übertragung. Der isolierte Organismus ist also vitaminbedürftig und verhält sich trotz seiner Chemolithotrophie auxoheterotroph. Die Bestimmung des Bakteriums führte zu *Micrococcus denitrificans*, dem Prototyp der Nitrifikanten. Unter den nunmehr ermittelten Bedingungen (Wasserstoffatmosphäre, Nitrat, CO_2 und Hefeextrakt) erwies sich auch der alte, schon 1901 von M. W. BEIJERINCK isolierte Stamm von *Micrococcus denitrificans* befähigt, chemoautotroph mit Hefeextrakt zu gedeihen. Zu bemerken ist, daß in diesem Fall die Reduktion nicht vollständig bis zur Stufe des Ammoniaks verläuft, sondern nach

$$2\,NO_3^- + 5\,H_2 \rightarrow 2\,OH^- + N_2 + 4\,H_2O$$

molekularer Stickstoff entbunden wird.

Neben den genannten Bakterien vermögen auch phototrophe Organismen molekularen Wasserstoff zu aktivieren. Purpurbakterien und Algen verwerten Wasserstoff im Dunkeln und im Licht in einer Reihe von Reduktionsreaktionen. Die photoorgano- und photolithotrophen Purpurbakterien reduzieren Kohlendioxyd und andere Elektronen-Akzeptoren mit Wasserstoff [*16*], [*36*]. Grünalgen wie *Scenedesmus* und *Ankistrodesmus* erlangen durch eine mehrstündige Vorbehandlung unter anaeroben Bedingungen die Fähigkeit, Wasserstoff zu aktivieren [*17*], [*20*]. Im Dunkeln katalysieren sie die Knallgasreaktion und verbinden diesen Vorgang mit einer CO_2-Fixierung. Im Licht kommt es zu einer Photoreduktion von CO_2 mit H_2, einer Photosynthese ohne Sauerstoffentwicklung. Die Erscheinung ist auch unter höheren Algen [*14*] verbreitet. Die ersten Produkte der CO_2-Fixierung sind bei der aeroben Dunkelfixierung und der Photoreduktion denen der normalen Photosynthese weitgehend ähnlich [*5*]. Vom Standpunkt der vergleichenden Biochemie des chemolithotrophen Stoffwechsels erscheint die Photosynthese nicht grundsätzlich verschieden von den chemolithotrophen Stoffwechselleistungen und läßt sich formal als ein spezieller Fall dieses Stoffwechseltyps ansehen, bei dem der Elektronendonator mit Hilfe der Energie des Lichts durch photochemische Wasserspaltung gewonnen und das oxydierte Spaltprodukt in Form von Sauerstoff abgegeben wird.

Die Tatsache, daß auch Vertreter der phototrophen Bakterien und viele Algen Wasserstoff verwerten und Reaktionen bewältigen, die für chemolithotrophe Bakterien kennzeichnend sind, erhebt die Gruppe der H_2-oxydierenden Bakterien — vergleichend biochemisch gesehen — zum wichtigsten Bindeglied zwischen chemo- und phototrophen Organismen.

Darüber hinaus sind auch die chemoorgano- mit den chemolithotrophen Mikroorganismen über die H_2-oxydierenden Bakterien verbunden. Das H_2-aktivierende Enzym Hydrogenase ist auch bei einer großen Anzahl von chemoorganotrophen Bakterien verbreitet (*Azotobacter, Escherichia, Proteus, Pseudomonas* u. a.), bei denen es entweder zum Enzymbestand der Zelle gehört oder unter anaeroben Bedingungen oder in Kontakt mit H_2 gebildet wird [*18*], [*39*]. Ob dieser Befähigung zur Aktivierung des molekularen Wasserstoffs bei diesen obligat organotrophen Formen irgendeine Bedeutung zukommt und ob die bei der Oxydation des H_2 zwangsläufig freiwerdende Energie verwertet wird, ist noch ungeklärt. Die Gruppe der chemolithotrophen H_2-oxydierenden Bakterien kann man demnach auch als hydrogenaseaktive organotrophe Formen ansehen, die ihren Kohlenstoffbedarf bei Abwesenheit organischer Nährstoffe durch Fixierung von Kohlendioxyd zu decken vermögen.

Kennzeichen des chemolithotrophen Stoffwechsels

Die Fähigkeit zur Synthese der Masse der Zellbestandteile aus Kohlendioxyd unter Verwertung der einer Anorganoxydation entstammenden Energie ist das Kennzeichen des chemolithotrophen Stoffwechseltyps.

Die erörterten biochemischen Leistungen der chemolithotroph lebenden Mikroorganismen sind durchaus nicht als einzigartig und grundverschieden von den Stoffwechselprozessen anderer Lebewesen anzusehen, sondern stellen lediglich extrem übertriebene Prozesse dar, die bei vielen Organismen als quantitativ untergeordnete Seitenreaktionen ablaufen. Nicht nur Schwefelbakterien, sondern auch andere Bakterien [*41*] und Pilze [*35*] vermögen anorganische Schwefelverbindungen zu oxydieren; auch Ammoniumsalze können von einem größeren Kreis von Mikroorganismen gehandhabt werden; und zur Wasserstoffverbrennung, zur Katalyse der Knallgasreaktion, ist eine große Anzahl von Mikroorganismen befähigt. Was diesen Mikroorganismen zu fehlen scheint, jedenfalls nach den bisherigen Kenntnissen, ist die Fähigkeit, die bei der Oxydation anorganischer Substrate zwangsläufig freiwerdende Energie sinnvoll zu verwerten. Es ist also nicht die Unfähigkeit, diese anorganischen Verbindungen zu handhaben, durch die sich die Organismen mit rein organotrophem von denen mit chemolithotrophem Stoffwechsel unterscheiden, sondern die Unfähigkeit einer sinnvollen Verwertung der Energie oder Koppelung der intermediären Reaktionen.

Dank der Arbeiten der letzten Jahre sind die chemischen Prozesse der Aneignung des Kohlenstoffs aus dem Kohlendioxyd der Atmosphäre einigermaßen erhellt worden. Seit mehr als 50 Jahren war es der Wunschtraum der Physiologen und Chemiker, die chemischen Abläufe bei der photosynthetischen Kohlendioxydfixierung verstehenzulernen. Ebenso lange ist bekannt, daß auch organotrophe Lebewesen Kohlendioxyd benötigen. Im Verlaufe der letzten 20 Jahre sind mehrere Prozesse der CO_2-Bindung im Zuge organotropher Stoffwechselvorgänge ihrer chemischen Natur nach aufgeklärt worden, und es fehlt nicht an Versuchen, eine dieser Reaktionen mit der CO_2-Fixierung der grünen Pflanzen zu identifizieren. Aber alle Versuche dieser Art gingen ins Leere. Um so mehr überraschte die Entdeckung, daß der Kohlendioxydfixierung der grünen Pflanzen ein völlig neuartiger Vorgang der Bindung von Kohlendioxyd zugrunde liegt [*7*]. Bei diesem Prozeß, der sich auf die einfache Formel bringen läßt: „$5 + 1 = 2 \times 3$" (Fig. 4), wird Kohlendioxyd in einer Enzymreaktion in eine fünf C-Atome enthaltende Verbindung (Ribulosediphosphat) eingebaut, welche dabei sofort in zwei

C 3-Körper zerfällt. Diese fundamentale Reaktion, die in der Zelle durch nicht weniger als 12 verschiedene Enzyme katalysiert wird, ist erst unter Zuhilfenahme radioaktiven Kohlenstoffs entdeckt und aufgeklärt worden und läßt sich nur damit oder mit zellfreien Extrakten aus den Zellen analytisch fassen.

Die Vermutung liegt nahe, daß der Vorgang der CO_2-Fixierung bei allen auf die Aneignung von Kohlendioxyd angewiesenen Organismen einheitliche Züge trägt [27] und daß diese Formel auch für den chemolithotrophen Stoffwechseltyp gilt. Wegen der schweren Zugänglichkeit der Nachweisreaktionen liegen bisher nur wenige Untersuchungen an Bakterien vor [2], [6], [30], [43], die jedoch auf eine prinzipielle Übereinstimmung mit den Prozessen in höheren Pflanzen weisen. Eine verstärkte Nachsuche nach Reaktionen der photosynthetischen Kohlendioxydfixierung unter den organotrophen Bakterien führte

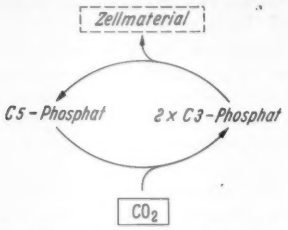


Fig. 4. Zyklus der photosynthetischen CO_2-Fixierung

zu ihrer Aufdeckung auch in diesem Bereich. Nach geeigneter Vorbehandlung und unter besonderen Bedingungen vermögen auch sie den zur autotrophen CO_2-Fixierung nötigen Enzymapparat auszubilden [15], [34]. Anscheinend ist der an grünen Zellen entdeckte Prozeß der CO_2-Bindung zwar ein notwendiges, aber doch kein hinreichendes Kriterium für die Autotrophie.

Der Befund, daß auch obligat organotroph wachsende Organismen unter besonderen Bedingungen den zur autotrophen CO_2-Fixierung nötigen Enzymapparat ausbilden, fordert eine das Wesen der Chemolithotrophie betreffende Frage heraus: Wenn in einigen Lebensformen die Anlagen sowohl zur Aktivierung anorganischer Verbindungen als auch zur autotrophen CO_2-Fixierung verborgen liegen, warum ist diesen dann nicht die Möglichkeit zur chemolithotrophen Lebensweise gegeben? Diese Frage ist im Augenblick noch nicht zu beantworten. Weder die Möglichkeit, sich in ein vorgegebenes Potential zwischen Wasserstoff oder einen anorganischen Elektronen-Donator einerseits und Sauerstoff oder anorganischen Elektronen-Akzeptoren andererseits einzuschalten, noch die Befähigung zur CO_2-Fixierung machen die chemolithotrophe Lebensweise aus. Es ist die Befähigung zur Kopplung der im Stoffwechsel angelegten Potenzen, die den chemolithotrophen Stoffwechsel kennzeichnet.

Obwohl die chemolithotrophen Bakterien in der vergleichenden Biochemie eine zentrale Rolle spielen, ist die Forschung an zahlreichen physiologischen und biochemischen Problemen, die diese Organismengruppe stellt, vorbeigegangen. Die vertiefende Arbeit hat sich bisher auf nur wenige Vertreter konzentriert. Die Mehrzahl der Formen entzog sich dem eingehenden Studium, weil ihre Kulturansprüche unzulänglich erforscht sind und die angestrebte Laboratoriumskultur bisher ungenügend entwickelt wurde oder scheiterte. Nicht nur der Biochemiker, sondern auch der Biologe findet hier ein weites Gebiet lohnender Arbeit.

Göttingen, Institut für Mikrobiologie der Universität

Eingegangen am 19. Oktober 1959.

Literatur

[1] ADAMS, M. E., K. R. BUTLIN, S. J. HOLLANDS u. J. R. POSTGATE: Research 4, 245 (1951). — [2] AUBERT, J.-P., G. MILHAUD u. J. MILLET: Ann. Inst. Pasteur 92, 515 (1957). — [3] BAALSRUD, K., u. K. S. BAALSRUD: Phosphorus metabolism 2, 544 (1952).— [4] BAALSRUD, K., u. K. S. BAALSRUD: Arch. Mikrobiol. 20, 34—62 (1954). — [5] BADIN, E. J., u. M. CALVIN: J. Amer. Chem. Soc. 72, 5266—70 (1950). — [6] BERGMANN, F. H., J. C. TOWNE u. R. H. BURRIS: J. Biol. Chem. 230, 13 (1958). — [7] CALVIN, M.: Angew. Chem. 68, 253 (1956). — [8] CHOLODNY, N.: Pflanzenforschung H. 4 (1926). — [9] Cold Spring Harbor Symp. Quant. Biol. 11, 302 (1946). — [10] EMERSON, R. L., J. F. STAUFFER u. W. W. UMBREIT: Amer. J. Bot. 31, 107 (1944). — [11] ENGEL, H.: Nitrifikation. In Handbuch der Pflanzenphysiologie, Bd. 8, S. 1107. 1958. — [12] ENGEL, M. S., u. M. ALEXANDER: Nature [London] 181, 136 (1958). — [13] FREDERICK, L. R., u. R. L. STARKEY: J. Amer. Wat. Wks. Ass. 40, 729 (1948). — [14] FRENKEL, A. W., u. C. RIEGER: Nature [London] 167, 1030 (1951). — [15] FULLER, R. C.: Bacteriol. Proc. 1956, 112. — [16] GAFFRON, H.: Biochem. Z. 275, 301 (1935). — [17] GAFFRON, H.: Amer. J. Bot. 27, 273 (1940). — [18] GEST, H.: Bacteriol. Rev. 18, 44 (1954). — [19] GUNDERSEN, K.: Physiol. Plantarum 7, 124 (1954). — [20] KESSLER, E.: Arch. Mikrobiol. 27, 166 (1957). — [21] LEATHEN, W. W., N. A. KINSEL u. S. A. BRALEY: J. Bacteriol. 72, 700 (1956). — [22] LEBEDEFF, A. F.: Biochem. Z. 7, 1 (1908); Ber. dtsch. bot. Ges. 27, 598 (1909). — [23] MARINO, R. J., u. C. E. CLIFTON: J. Bacteriol. 69, 188 (1955). — [24] MAYER, J. R.: Ostwalds Klassiker der exakten Wissenschaften Nr. 180. — [25] NETTER, H.: Theoretische Biochemie. Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer 1959. — [26] NEWBURGH, R. W.: J. Bacteriol. 68, 93 (1954). — [27] NIEL, C. B. VAN: Physiologic. Rev. 23, 338 (1943); J. Cell. Comp. Physiol. Suppl. 41, 11 (1953). — [28] NIEL, C. B. VAN: Ann. Rev. Microbiol. 8, 105 (1954). — [29] O'KANE, D. J.: J. Bacteriol. 43, 7 (1942). — [30] ORGEL, G., N. W. DEWAR u. H. KOFFLER: Biochim. biophys. Acta 21, 410 (1956). — [31] PFEFFER, W.: Pflanzenphysiologie, S. 273. Leipzig 1897. — [32] PRINGSHEIM, E. G.: Naturwiss. 20, 479 (1932). — [33] PRINGSHEIM, E. G.: Biol. Rev. 24, 200 (1949). — [34] QUAYLE, J. R., u. D. B. KEECH: Biochim. biophys. Acta 29, 223 (1958). — [35] RIPPEL, A.: Zbl. Bakteriol., Abt. II 62, 290 (1924). — [36] ROELOFSEN, P. A.: Proc. kon. nederl. Akad. Wetensch. 37, 660 (1934). — [37] RUHLAND, W.: Jb. wiss. Bot. 63, 321 (1924). [38] SANTER, M., J. BOYER u. U. SANTER: J. Bacteriol. 78, 197 (1959). — [39] SCHLEGEL, H. G.: Arch. Mikrobiol. 20, 293 (1954). — [40] SILVERMAN, M. P., u. D. G. LUNDGREN: J. Bacteriol. 77, 642 (1959). — [41] SKERMAN, V. B. D., G. DEMENTJEWA u. J. B. CAREY: J. Bacteriol. 73, 504 (1957). — [42] STARKEY, R. L.: J. Bacteriol. 28, 365 (1934); J. Gen. Physiol. 18, 325 (1935). — [43] TRUDINGER, P. A.: Biochemic. J. 64, 274 (1956). — [44] VERHOEVEN, W., A. L. KOSTER u. M. G. A. VAN NIEVELT: Antonie v. Leeuwenhoek 20, 273 (1954). — [45] VOGLER, K. G., G. A. LEPAGE u. W. W. UMBREIT: J. Gen. Physiol. 26, 89 (1942). — [46] WIGHT, K. M., u. R. L. STARKEY: J. Bacteriol. 50, 238 (1945). — [47] WINOGRADSKY, S. N.: Bot. Ztg. 45, Nr. 31—37 (1887). — [48] WINOGRADSKY, S. N.: Ann. Inst. Pasteur 4 (1890).

Kurze Originalmitteilungen

Für die Kurzen Originalmitteilungen sind ausschließlich die Verfasser verantwortlich

A Simple Method for the Harmonic Analysis of an Ultrasonic Wave

It has been known for some time that an ultrasonic wave of sufficiently high intensity becomes distorted as it travels a certain distance in some liquids. This distortion was investigated theoretically[1]) and was found to be a function of initial intensity, frequency, and distance. It also depends on the liquid medium. Recently experimental results were published showing the existence as well as the approximate amount of distortion. BUROV and KRASILNIKOV[2]) placed a receiving transducer in the ultrasonic beam and displayed the electrical signal from this probe on an oscilloscope. The non-sinusoidal shape of the displayed wave was analyzed. In the case where only small percentages of higher harmonics are present such an approach would not normally reveal the distortion since the deviation from a sinusoidal wave shape is not very big. Other workers utilized the transmission properties of thin plates[3]),[4a]). With this method it is possible to filter out all components of an ultrasonic wave except one harmonic. The diffraction pattern produced by that component can then be analyzed. However, the inevitable interference of the plate with the sound pattern is a factor which influences the results of the experiments. An optical method which is very sensitive to the presence of harmonic components and in which there is no disturbance of the sound pattern was described by ZANKEL and HIEDEMANN[4b]). The diffraction pattern produced by a distorted wave is used to yield information about the percentages of harmonics present. The calculations required are somewhat involved; an attempt was therefore made to develop a simple and direct method which is given here.

A small transducer probe is placed in the ultrasonic beam to be analyzed. The electrodes of the probe are connected to a sensitive heterodyne voltmeter. The commercially available Brüel and Kjaer instrument was found to be very suitable for this purpose. If the ultrasonic wave impinging on the probe is sinusoidal only one frequency, the fundamental, will be recorded by the heterodyne voltmeter. A small second harmonic component in the ultrasonic wave will produce a small deflection of the meter at twice the fundamental frequency. It is therefore only necessary to sweep through the frequency scale of the voltmeter and record the voltages at the frequencies corresponding to higher harmonics. A complete set of data can be obtained easily showing the effects of distance and the initial sound pressure on the distortion of the wave.

This method was used to examine distortion phenomena in water. Various receiving transducers with different resonant frequencies were employed. The percentages of harmonics indicated by the meter varied for identical acoustical conditions due to the different response characteristics of the probes. A typical set of data is given in the following table showing the changes in second harmonic contents as a function of intensity and distance. Two barium titanate transducers were used: a 2 Mc disk as sending transducer and a 5 Mc disk as probe. The numerical values listed are compared with the results of a pulse interferometric method[5]) using the same barium titanate transducers. The values given are the percentages of the second harmonic referred to the total energy present (first plus second harmonic equals 100%).

Distance cm	High Intensity		Low Intensity	
	B & K Voltmeter	Pulse Interferometer	B & K Voltmeter	Pulse Interferometer
25	8·9	9·9	5·8	4·2
33·5	12·8	14·8	7·0	7·6
45	14·4		8·6	
60	18·9		12·8	

These results are given to point out the usefulness of the method. It is realized that for a correct harmonic analysis the receiving probe should have a linear frequency response in the region of interest. This requirement seems to be fulfilled to some extent by a probe in the form of a quartz wedge. More detailed results of studies indicated here will be published later.

Supported by the Office of Naval Research, U.S. Navy.

Physics Department, Michigan State University, East Lansing, Michigan, USA

WALTER G. MAYER and E. A. HIEDEMANN

Eingegangen am 25. November 1959

[1]) FOX, F., and W. WALLACE: J. Acoust. Soc. Amer. **26**, 994 (1954). — [2]) BUROV, V. A., and V. A. KRASILNIKOV: Doklady **118**, 920 (1958). — [3]) MIKHAILOV, I. G., and V. A. SHUTILOV: Sov. Phys. Acoust. **5**, 75 (1959). — [4]) ZANKEL, K. L., and E. A. HIEDEMANN: a) J. Acoust. Soc. Amer. **30**, 582 (1958). — b) Naturwiss. **45**, 157 (1958). — [5]) MAYER, W. G.: J. Acoust. Soc. Amer. (to be published).

Winkelabhängigkeit des Röntgen-Bremsstrahlungsspektrums dicker Antikathoden bei 29 MeV

Eine genaue Kenntnis des Spektrums der Röntgen-Bremsstrahlung eines Betatrons oder Synchrotrons benötigt man z.B. für die Bestimmung des Wirkungsquerschnittes von Kernphotoprozessen. Theoretisch wurde von verschiedenen Autoren[1]),[2]) der Verlauf des Spektrums für Antikathoden endlicher Dicke diskutiert. Insbesondere zeigt PENFOLD[3]), daß durch den Einfluß des Energieverlustes der Elektronen in der Antikathode eine deutliche Winkelabhängigkeit des Spektrums zu erwarten ist. Nachdem erste Versuche an unserem 35 MeV-Betatron mit zylindrischen Antikathoden bereits Hinweise auf eine solche Winkelabhängigket des Spektrums ergeben hatten[4]), haben wir diesen Effekt jetzt genauer untersucht.

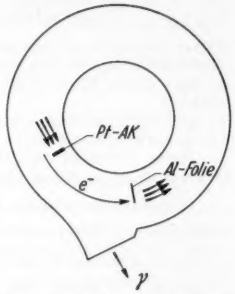


Fig. 1. Aufstellung von Streufolie und Pt-Antikathode im Vakuumgefäß des Betatrons (schematisch)

Die Weglängen der Elektronen in einfachen Antikathoden von Zirkularbeschleunigern sind nicht gut definiert, da die Elektronen immer zunächst auf eine schmale Randzone der Antikathode auftreffen[5]). Zur Vermeidung dieses Effektes befindet sich bei unseren Versuchen außer der 0,184 mm dicken, quaderförmigen Pt-Antikathode im Vakuumgefäß des Betatrons noch eine 50 μ dicke Al-Folie (Fig. 1). Diese Folie, die

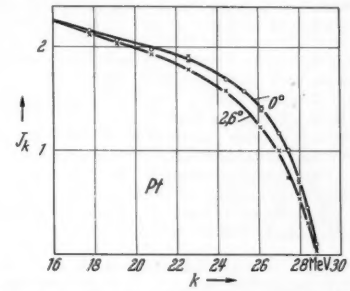


Fig. 2. Energieverteilung im Spektrum einer Pt-Antikathode bei 29 MeV Elektronenenergie unter 0° und 2,6° gegen die Emissionsrichtung (normiert). Zur Veranschaulichung der relativen Meßgenauigkeit sind für drei Meßpunkte die wahrscheinlichen statistischen Fehler eingezeichnet

300° vor der Pt-Antikathode aufgestellt ist, hat die Aufgabe, den Elektronenstrahl bei seiner Kontraktion am Ende der Beschleunigung unmittelbar vor Erreichen der Antikathode zu einem breiten Bündel aufzustreuen (Fig. 1). Zum Nachweis der richtigen Justierung, die mit einer einfachen Vorrichtung durch radiales Verschieben der Streufolie erreicht wird, wurde die Winkelverteilung der Strahlung mit einer Ionisationskammer gemessen. Die mit wirksamer Streufolie gemessene Winkelverteilung stimmte mit der nach LANZL und HANSON[6])

für die Pt-Antikathode zu erwartenden Verteilung gut überein, während dies bei unwirksamer Streufolie nicht der Fall war.

Die Messung des Spektrums der Röntgen-Bremsstrahlung erfolgte mit einem magnetischen Compton-Spektrometer für zwei Ausstrahlungswinkel. Um mögliche Einflüsse der Justierung der Spektrometeranordnung auszuschließen, wurde zum Wechseln des Beobachtungswinkels bei feststehendem Spektrometer das Betatron um den Ort der Antikathode gedreht. Im interessierenden Bereich zwischen 16 und 29 MeV wurde die Anzahl der Compton-Elektronen in Abhängigkeit von ihrer Energie besonders sorgfältig bestimmt und daraus der Intensitätsverlauf berechnet[7]). Die Form der beiden so erhaltenen Spektren für eine Elektronenenergie von 29 MeV unter 0° (Vorwärtsrichtung) und 2,6° (etwa Winkel halber Vorwärtsintensität) zeigt Fig. 2. Die erwartete kleinere Intensität für energiereiche Quanten für das 2,6°-Spektrum ist deutlich zu sehen.

In gleicher geometrischer Anordnung haben wir am Ort der Konverterfolie des Compton-Spektrometers Proben aus Kupfer und Kohlenstoff aktiviert. Die Messungen wurden wieder für die 0°-Richtung und unter 2,6° durchgeführt. Für den Quotienten der beiden Aktivitätsverhältnisse für diese beiden Winkel ergab sich:

$$\frac{(A_{Cu}/A_C)_{2,6^\circ}}{(A_{Cu}/A_C)_{0^\circ}} = 1{,}032 \pm 0{,}005 .$$

Dieses Ergebnis ist offensichtlich eine Bestätigung für die Winkelabhängigkeit der Spektren und zeigt zugleich die Bedeutung dieses Effektes für Untersuchungen von Kernphotoeffekten.

Die Untersuchungen wurden durch Mittel der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

Herrn Professor Dr. H. KULENKAMPFF danken wir für sein Interesse an diesen Untersuchungen.

Physikalisches Institut der Universität, Würzburg

K. FELBINGER, H. HÄUFGLÖCKNER, J. NIEMANN und M. SCHEER

Eingegangen am 10. November 1959

[1]) HISDAL, E.: Physic. Rev. **105**, 1821 (1957). — [2]) SIRLIN, A.: Physic. Rev. **101**, 1219 (1956). — [3]) PENFOLD, A. S.: Unveröff. — [4]) KULENKAMPFF, H., M. SCHEER, E. SCHRÜFER u. J. SEYERLEIN: Naturwiss. **45**, 509 (1958). — [5]) HARIGEL, G., H. KULENKAMPFF, M. SCHEER u. J. SEYERLEIN: Naturwiss. **45**, 508 (1958). — [6]) LANZL, L. H., u. O. HANSON: Physic. Rev. **83**, 959 (1951). — [7]) KEIL, E., u. E. ZEITLER: Unveröff.

A New Method for Obtaining Flow Signals from the Electromagnetic Flow Meter

The rate of flow of an electrically conductive fluid may be determined by establishing a magnetic field perpendicular to the direction of flow and measuring the potential gradient which is generated at right angles to both the direction of flow and to the magnetic field. Transducers utilizing this principle for the measurement of blood flow consist of a small electromagnet and two electrodes which touch the outer surface of an artery along a diameter perpendicular to the direction of the magnetic field[1a]), [2]).

In order to eliminate polarization effects at the electrodes, it has been found advantageous to use an alternating magnetic field[1b,c]). The changing magnetic field, however, causes a spurious voltage to be induced in the electrode circuit. For a sinusoidal magnetic field, then, the signal obtained from the flowmeter transducer will be of the form

$$e = e_1 \cos \omega t + e_2 \sin \omega t , \qquad (1)$$

where $e_1 \cos \omega t$ is a voltage in phase with the magnetic field and having an amplitude e_1 proportional to the instantaneous rate of fluid flow, and where $e_2 \sin \omega t$, representing the spurious induced e.m.f., is a voltage independent of flow and differing in phase with the magnetic field by 90°. In order to obtain a voltage proportional to the fluid flow it is necessary to "demodulate" the first term in Equation (1) to obtain a signal proportional to e_1, while at the same time suppressing any effect due to the second term. This may be done as follows: the electrode voltage e is multiplied by a factor $e_3 \cos \omega t$, i.e., by a term of constant amplitude which is in phase with the magnetic field. The result of this multiplication will be

$$\left.\begin{aligned} e' &= (e_1 \cos \omega t + e_2 \sin \omega t)\, e_3 \cos \omega t \\ &= \tfrac{1}{2} (e_1 e_3 + e_1 e_3 \cos 2\omega t + e_2 e_3 \sin 2\omega t) . \end{aligned}\right\} \qquad (2)$$

If the last two terms in this product voltage are eliminated by a suitable low-pass electrical filter the result is

$$e'' = \tfrac{1}{2} e_1 e_3 ,$$

which is the desired flow signal. An electromagnetic flowmeter circuit based upon this principle is shown in Fig. 1.

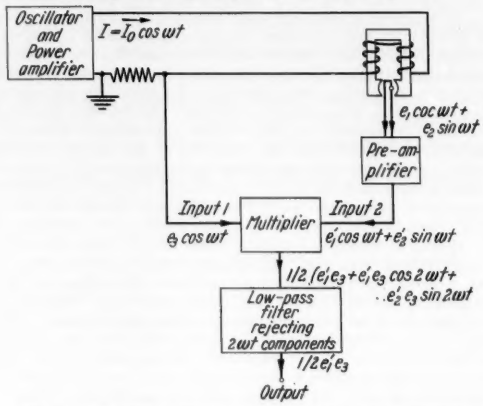


Fig. 1a. Simplified diagram of flowmeter using multiplier

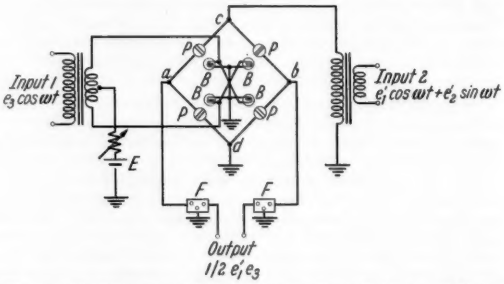


Fig. 1b. Multiplier and filter using photoconductors. *P* Clairex type CL-2-P photoconductors. *B* General Electric type 112 bulbs. *F* Low pass filters. *E* Biasing battery

Accurate electronic multipliers are usually complex and expensive, but, because only a single term of the product is of interest in this application, a multiplier of quite simple design may be used. Variable transconductance pentagrid vacuum tubes acting as multipliers were used initially. Much more satisfactory results were, however, obtained with the simple multiplier shown in Fig. 1b. This multiplier consists of a resistance bridge using photo conductors as the resistive elements. The resistance of each photo conductor is controlled by illumination from a modulated light source*). The voltage appearing between corners a and b of the bridge will then be proportional to both the instantaneous imbalance of the bridge (caused by the modulated illumination) and to the voltage applied to the other two corners c and d of the bridge. Fig. 2 was obtained by using this multiplier as part of a 400-cps flowmeter apparatus as shown in Fig. 1a. The pre-amplifier used was a 4-stage tuned R-C coupled amplifier having a gain of about 100,000.

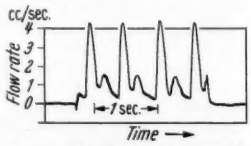


Fig. 2. Blood flow in carotid artery of conscious dog (13·2 kg)

The transducer used was a 3 mm unit of a subminiature type[1d]) which was implanted about the carotid artery of a conscious dog. The baselines on either side of the record were obtained by switching off the magnetic current.

The above method of obtaining flow signals from the electromagnetic flowmeter has the advantage of simplicity. Another advantage lies in the fact that the frequency response of the system is seriously limited only by the design of the pre-amplifier, since the multiplier and filter portion of the

circuit can have a frequency response approaching twice the frequency of the magnet current.

The author wishes to thank Dr. ALEXANDER KOLIN for his interest and support of this work and for many valuable suggestions.

This work has been supported by a grant from the office of Naval Research.

Department of Biophysics, University of California, Los Angeles

CLARENCE W. BARNES

Eingegangen am 31. Oktober 1959

*) I am indebted to Dr. ALEXANDER KOLIN for the suggestion of a multiplier based on photoconductive elements.

[1]) KOLIN, A.: Proc. Soc. Exp. Biol. Med. a) **35**, 53 (1936); b) **46**, 235 (1941); c) Amer. J. Physiol. **122**, 797 (1938); d) Science **130**, 1088 (1959). — [2]) WETTERER, E.: Z. Biol. **98**, 26 (1937).

Elektronenresonanzuntersuchungen an Organo-Metallkomplexen

Mit Hilfe einer Elektronenresonanzapparatur[1]) wurden die in der Tabelle aufgeführten Verbindungen untersucht.

Tabelle. *g-Faktor, Linienbreite in Oe (L.B.) und Temperatur in °C (T.)*

Verbindung	g-Faktor	L.B.	T.
$[Cp_2Fe]^+$ in Aceton*)	2,014	70	20
Cp_2TiBH_4	2,002	35	20
polykristallisiert	1,998	35	—195
Cp_2-$TiBF_4$ polykristallisiert	1,975	15	20
$[Cp_2$-Ti]-Pikrat, polykristallisiert	1,997	73	—195
$[Cp_2$-$TiCl]_2$ polykristallisiert	1,980	46	20
Cp_2-VCl_2	1,987	46	20

*) Cp = Cyclopentadienyl.

Bemerkungen:

1. Der Komplex $[(C_5H_5)_2Fe]^+$ ist isoelektronisch mit dem bereits von uns untersuchten Komplex $Mn(C_5H_5)_2$[1]). Der *g*-Faktor des in Aceton gelösten Kations zeigt merkliche Abweichungen vom Nur-Spin-*g*-Faktor. Wir nehmen daher an, daß ein kovalenter Bindungsanteil vorhanden ist.

2. Die Verbindungen $(C_5H_5)_2TiBH_4$, $(C_5H_5)_2TiBF_4$, $[(C_5H_5)_2TiCl]_2$, $[(C_5H_5)_2Ti]$-Pikrat, $(C_5H_5)_2VCl_2$ besitzen alle etwa denselben *g*-Faktor. Die Resonanzspektren sind schon bei Zimmertemperatur beobachtbar. Der Komplex $(C_5H_5)_2TiBH_4$ wurde auch als Einkristall untersucht, wobei sich ein nahezu isotroper *g*-Faktor ergab.

Wir glauben daher annehmen zu dürfen, daß bei allen unter 2. angeführten Verbindungen die lokale Kristallfeldsymmetrie am Titanion die gleiche ist. Wahrscheinlich handelt es sich um eine etwas verzerrte Tetraedersymmetrie. Im Falle der Komplexe $(C_5H_5)_2TiBH_4$, $(C_5H_5)_2TiBF_4$ sowie $[C_5H_5)_2TiCl]_2$ sind jeweils zwei Wasserstoff- bzw. zwei Fluor- bzw. zwei Chloratome in Brückenbindung an das Titanion gebunden zu denken. Legt man eine etwas verzerrte Tetraedersymmetrie zugrunde, so lassen sich die gefundenen *g*-Faktoren zwanglos verstehen.

Weitere Untersuchungen an den Komplexen $[(C_5H_5)_2VCl]_2$ sowie $(C_5H_5)_2TiCl_2$ Al-Alkyl$_2$ sind im Gange. Eine ausführliche Darstellung erscheint an anderer Stelle.

Institut für Anorganische Chemie und Institut für Physikalische Chemie der Universität, München

HEINRICH NÖTH, JÜRGEN VOITLÄNDER
und MANFRED NUSSBAUM

Eingegangen am 6. November 1959

[1]) VOITLÄNDER, J., u. E. SCHIMITSCHECK: Z. Elektrochem. **61**, 941 (1957).

A New Absorption Band in Nitric Acid-Aromatic Hydrocarbon System

In a previous communication[1]) it has been shown that tetranitromethane can undergo charge transfer interaction with polynuclear aromatic hydrocarbons. The charge transfer absorption bands usually appear in the near ultraviolet although the charge resonance bands are located in the visible region of the spectrum. In the usual nitration of aromatic hydrocarbons with nitric acid charge resonance bands undoubtedly exist as evident from the visible colour of the nitrating medium. With the object of finding if charge transfer bands could also be detected in these systems under suitable circumstances, the absorption spectra of 0·001 M nitric acid and 0·03 to 0·05 M aromatic hydrocarbons were measured in chloroform solution. The new bands noticed in all cases are recorded in the Table.

Table. *New absorption band in nitric acid-aromatic hydrocarbon systems.* λ in mμ

Naphthalene	380	Phenanthrene	385	Stilbene	380
Anthracene	405	Pyrene	405	Biphenyl	370

The peak of these bands does not exactly coincide with the corresponding tetranitromethane-aromatic hydrocarbon bands. Further, they do not correspond either with the characteristic absorption band of nitro-hydrocarbon nor with that of corresponding quinone. This suggests that the bands may be associated with charge transfer bands. These bands, however, do not develop immediately on mixing nitric acid and hydrocarbon solutions. So it is not very certain if these bands are really charge transfer bands, or are due to some other type of molecular complexes.

Thanks are due to Dr. S. BASU, F.R.I.C., for helpful suggestions and to Council of Scientific and Industrial Research, India, for a Junior Research Fellowship.

Department of Chemistry, University College of Science, Calcutta-9, India

(Miss) JAYANTI NAG CHAUDHURI

Eingegangen am 9. November 1959

[1]) CHAUDHURI, NAG, and BASU: J. Chem. Soc. [London] (in Press).

Die Mischungswärmen im flüssigen System Silber-Zinn bei 975° C

Mit Hilfe der neuen elektrisch eichbaren Hochtemperaturkalorimeter von KLEPPA[1a]) und WITTIG und HUBER[2a]) konnten die Mischungswärmen in binären Systemen der bei Temperaturen unter 600° C flüssigen B-Metalle Zink, Cadmium, Quecksilber, Gallium, Indium, Thallium, Zinn, Blei und Wismut wesentlich genauer bestimmt werden, als es nach den bisher üblichen Verfahren möglich war[1a, b, d]), [2–5]). Zusammenfassende Betrachtungen des Verhaltens der gemäß $\xi = H^M / x \cdot (1-x)$ auf die Zahl der rein statistisch verteilten *A-B*-Bindungen bezogenen Mischungswärme H^M ergaben eine Anzahl von Regelmäßigkeiten des Verhaltens dieser ξ-Funktionen in homologen Reihen, in denen jeweils ein *B*-Metall mit allen anderen zu binären Systemen kombiniert wird[1d]), [4]), und in Reihen von binären Systemen der Metalle nominell gleicher Valenz der 5. und 6. Periode von Gruppe Ib bis Vb[5]). Es war daher von Interesse, unser Verfahren auch auf höhere Temperaturen bis zunächst 1000° C anzuwenden, um die flüssigen Systeme mit entsprechend höher schmelzenden Metallen, insbesondere Antimon, Aluminium, Magnesium und Silber, untersuchen zu können. Ein nach den bereits bewährten Prinzipien[2a]) für Temperaturen über 600° C konstruiertes Hochtemperaturkalorimeter wurde bei Temperaturen bis 1000° C nach den früher mitgeteilten Methoden[2a]) geprüft und erwies sich als in diesem Bereich ebenso zuverlässig wie die früher für Temperaturen bis 600° konstruierten Kalorimeter[2a]), [6]). Nachdem wir zunächst bei 700° C die Mischungswärmen in allen binären Systemen des Antimons mit den angeführten *B*-Metallen außer Quecksilber und Gallium bestimmt hatten[10]), konnten wir jetzt auch die Mischungswärmen im System Silber-Zinn bei 975° C bestimmen (Fig. 1). Die aus diesen Messungen abgeleiteten ξ-Werte lassen sich noch am besten durch

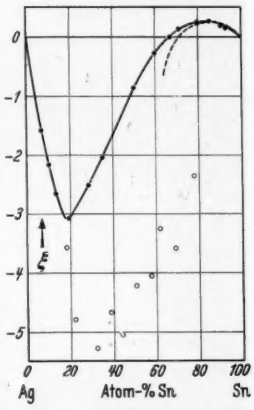


Fig. 1. Die Mischungswärmen im System Silber—Zinn bei 975° C. ● Eigene Messungen, ○ KAWAKAMI, --------- KLEPPA

$$\xi = 3900 - 48{,}293 \exp(-3{,}77 \cdot x) + 10{,}027 \exp(9{,}3x - 143 \cdot x^2)$$

im Bereich von 7 bis 100 At-% Zinn wiedergeben. Die als leere Kreise eingetragenen Messungen KAWAKAMIS[8]) lassen zwar den ungefähren Verlauf der Kurve erkennen, liegen aber bei zu negativen Werten und zeigen nicht den Wechsel des Vorzeichens. Befriedigend ist dagegen die Übereinstimmung mit dem von KLEPPA[1c]),[9]) aus Messungen der Lösungswärmen des festen Silbers in flüssigem Zinn bei 450° C berechneten, als gestrichelte Kurve dargestellten Verlauf. Diese Kurve zeigt aber mit abnehmender Konzentration des Zinns zunehmende Abweichungen und ergibt daher auch eine andere Nullstelle. Die Diskrepanz dürfte aber eher durch die Unsicherheit der Extrapolation der Schmelzwärme des Silbers auf 450° als durch eine Temperaturabhängigkeit der Mischungswärmen bedingt sein.

Der Wechsel im Vorzeichen der Mischungswärme scheint daher durch diese Ergebnisse jetzt eindeutig gesichert zu sein.

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität, München

FRANZ EBERHARD WITTIG und ECKARD GEHRING

Eingegangen am 10. November 1959

[1]) KLEPPA, O. J.: J. Phys. Chem. **59**, a) 175, b) 354 (1955). — Acta metall. c) **3**, 255 (1955); d) **6**, 225, 233 (1958). — [2]) WITTIG, F.E., u. F. HUBER: a) Z. Elektrochem. **60**, 1181 (1956). — b) Z. physik. Chem., N.F. **18**, 330 (1958). — [3]) WITTIG, F.E., E. MÜLLER u. W. SCHILLING: Z. Elektrochem. **62**, 529 (1958). — [4]) WITTIG, F.E.: Z. Elektrochem. **63**, 327 (1959). — [5]) WITTIG, F.E., u. E. MÜLLER: Z. physik. Chem. N.F. **21**, 47 (1959). — [6]) WITTIG, F.E., u. W. SCHMATZ: Z. Elektrochem. **63**, 327 (1959). — [7]) WITTIG, F.E., u. E. GEHRING: Naturwiss. **46**, 200 (1959). — [8]) KAWAKAMI, M.: Sci. Rep. Tohoku Imp. Univ. Sendai **19**, 521 (1930). — [9]) Vgl. auch KUBASCHEWSKI, O., u. J. A. CATTERALL: Thermochemical data of alloys. London u. New York: Pergamon Press 1956.

Angriff von Glasoberflächen durch tierisches Gewebe

Nachdem Einwirkungen von Mikroorganismen auf Glas- und Feldspatoberflächen nachgewiesen worden waren[1]), ergaben weitere Untersuchungen, daß tierisches Gewebe bzw. Gewebekulturen ebenfalls in wenigen Tagen zu Zerstörungen von Glasoberflächen innerhalb des Bereiches der Zellen führen können. Diese Veränderungen zeigen sowohl innerhalb des tierischen Organismus als auch in einer Gewebekultur einen gleichartigen Verlauf.

Untersucht wurden kleine Glasplättchen mit feinpolierter Oberfläche, welche Mäusen für 10 Tage implantiert wurden, sowie der bewachsene Boden von Vierkantflaschen aus Gerätеglas nach 8tägiger Bebrütung von HeLa-Zellen-Gewebekulturen.

Die Zellen haften mit Hilfe von Zellausläufern auf der Glasoberfläche (Fig. 1). Nach einmaliger Säuberung der Glasplättchen bzw. Flaschenböden verbleiben Reste dieser reichverzweigten Zellausläufer auf den Oberflächen (Fig. 2), welche nach wiederholter Reinigung verschwinden. An ihrer Stelle finden sich nunmehr gleichartig verzweigte und tiefgehende Veränderungen auf den Glasoberflächen (Fig. 3), was sich durch stereoskopische Auswertung eindeutig ergibt. Chelataktive Stoffwechselendprodukte der Zellen dürften diese örtliche Silikatzersetzung („Mineralyse") bewirken, worüber weitere Untersuchungen Aufschluß geben sollen [vgl. hierzu unter anderem die Angaben bei[2])].

Elektronenmikroskopische Abteilung des Instituts für Hygiene und Mikrobiologie der Universität, Würzburg

GÜNTER POHLMANN

Max-Planck-Institut für Silikatforschung, Würzburg

FRIDA OBERLIES

Eingegangen am 11. November 1959

[1]) OBERLIES, F., u. G. POHLMANN: Naturwiss. **45**, a) 487, b) 513 (1958). — [2]) ERNSBERGER, F.M.: J. Amer. Ceram. Soc. **42**, 373 (1959).

Fig. 1

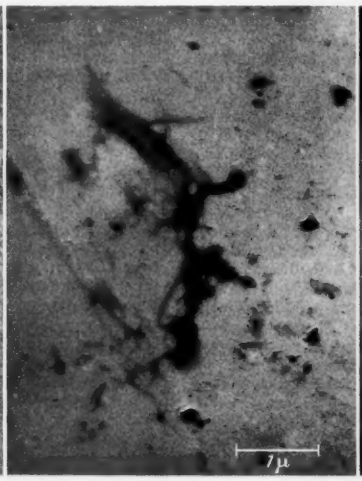


Fig. 2

Fig. 3

Fig. 1. HeLa-Zelle einer Gewebekultur auf dem Boden einer Glasflasche. Kohlehüllabdruck, mit H_2SO_4 nachbehandelt. Vergrößerung: 5800:1

Fig. 2. Reste von Zellausläufern auf der Glasoberfläche. Tylosedoppelabdruck. Vergrößerung: 13500:1

Fig. 3. Veränderung der Oberfläche eines Glasplättchens aus den Tierversuchen infolge einer Silikatzersetzung durch Zellen. Tylosedoppelabdruck. Vergrößerung: 13500:1

Kinetische Protondonatorwirkung hydratisierter Kationen

Zur Untersuchung des Fremdsalzeffekts bei schnell verlaufenden Reaktionen wurden an wäßrigen Acridinlösungen mit verschiedenen Fremdsalzzusätzen Fluoreszenzmessungen durchgeführt. Der p_H-Wert dieser Lösungen wurde durch vorsichtige Zugabe von NaOH auf etwa 8,5 eingestellt, so daß praktisch nur neutrale Acridinmolekeln vorlagen.

Wie eine frühere Untersuchung[1a]) gezeigt hat, ist das angeregte Acridin ($\overset{*}{Acr}$) infolge Änderung der Elektronenstruktur wesentlich stärker basisch ($pK_A^* = 10{,}65$) als Acridin im Normalzustand ($pK_A = 5{,}45$). Es kann daher von geeigneten Protondonatoren Protonen abspalten und in das angeregte Acridiniumkation ($\overset{*}{AcrH}^+$) übergehen, das sich durch sein Fluoreszenzspektrum (Max. bei 21100 cm^{-1}) zu erkennen gibt.

Da H_2O ein schwacher Protondonator ist, werden in wäßriger Lösung durch die Reaktion (1):

$$\overset{*}{Acr} \cdot H_2O \rightarrow \overset{*}{AcrH}^+ + OH^- \qquad (1)$$

nur etwa 10% der angeregten Acridinmolekeln protoniert. Das Proton wird unmittelbar nach der Fluoreszenzemission wieder abgespalten, so daß die Reaktion (1) nur im Fluoreszenzspektrum zu erkennen ist. Wegen der bei hohen OH^--Konzentrationen überwiegenden Rückreaktion tritt bei $p_H > 12$ nur noch das Fluoreszenzspektrum der Acridinmolekel (Max. bei 23400 cm^{-1}) auf.

Die Untersuchungen bei Fremdsalzzusatz zeigten nun (Fig. 1), daß das Absorptionsspektrum des Acridins praktisch nicht, das Fluoreszenzspektrum dagegen mit zunehmender Fremdsalzkonzentration zum Teil wesentlich verändert wird. Fig. 1 zeigt die Ergebnisse für eine Lösung mit 1 Mol/Liter $Mg(ClO_4)_2$. Das Fluoreszenzspektrum dieser Lösung (Kurve 1) besteht aus zwei Komponenten, von denen die eine (Kurve 2) das Acridiniumspektrum, die andere (Kurve 3) das Acridinspektrum darstellt. Der relative Anteil dieser beiden Spektren am Gesamtspektrum ist von der Konzentration des Fremdsalzes abhängig; und zwar nimmt der Anteil der Acridiniumfluoreszenz mit der Salzkonzentration zu, während derjenige der Acridinfluoreszenz abnimmt. Diese Konzentrationsabhängigkeit folgt nicht den Gesetzen der allgemeinen interionischen Wechselwirkung, sondern zeigt vielmehr eine *spezifische* Wirkung der Fremdsalzkationen.

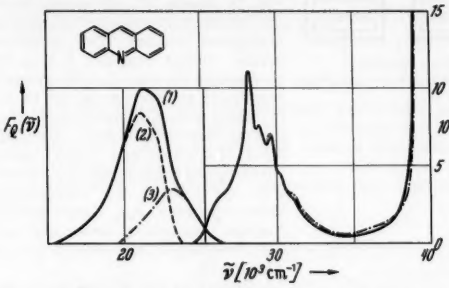


Fig. 1. Fluoreszenz- und Absorptionsspektren von Acridin, ——— in H_2O + 1,0 Mol/Liter $Mg(ClO_4)_2$, $p_H \approx 8{,}5$; —·—·— in H_2O, Absorptionsspektrum bei $p_H \approx 8{,}5$, Fluoreszenzspektrum bei $p_H \geq 12$; ------ in H_2O, $p_H \leq 3$ (das dazugehörige Absorptionsspektrum ist nicht eingezeichnet)

Unter Berücksichtigung der Protondonatorfähigkeit der hydratisierten Kationen ($[Me(H_2O)_n]^z$) läßt sich die Gesamtheit der Erscheinungen durch Reaktionen folgender Art deuten:

$$\overset{*}{Acr} + [Me(H_2O)_n]^z \rightarrow \overset{*}{Acr}H^+ + [Me(H_2O)_{n-1} \cdot OH]^{z-1}. \quad (2)$$

Die quantitative Untersuchung mit einer bereits früher beschriebenen Apparatur[1b]) zeigte, daß die Protondonatorwirkung der hydratisierten Kationen in folgender Reihe abnimmt:

$$Mg^{++} > Ca^{++} > Ba^{++} > Li^+ > Na^+.$$

Diese Reihenfolge ist auch auf Grund einfacher elektrostatischer Überlegungen zu erwarten.

Nach diesen Ergebnissen liegt es nahe, die Ionenpaarbildung bei den entsprechenden Metallhydroxyden[2]), zu deren Verständnis ROBINSON und HARNED[3]) den Begriff der „lokalisierten Hydrolyse" eingeführt haben, direkt als eine protolytische Reaktion zu formulieren, indem man in Reaktion (2) das Säure-Basen-Paar: $\overset{*}{Acr}H^+$, $\overset{*}{Acr}$ durch H_2O, OH^- ersetzt.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für das zur Verfügung stehende Spektralphotometer.

Stuttgart, Laboratorium für physikalische Chemie der Technischen Hochschule

H. LEONHARDT und A. WELLER

Eingegangen am 16. November 1959

[1] WELLER, A.: a) Z. Elektrochem. **61**, 956 (1957); b) Z. physik. Chem., N.F. **3**, 238 (1955); **17**, 224 (1958). — [2]) Vgl. dazu KOLTHOFF, I.M.: Recueil Trav. chim. (Pays-Bas) **42**, 973 (1923). — BELL, R.P., u. J.E. PRUE: J. Chem. Soc. [London] **1949**, 362. — GIMBLETT, F.G.R., u. C.B. MONK: Trans. Faraday Soc. **50**, 965 (1954). [3]) ROBINSON, R.A., u. H.S. HARNED: Chem. Reviews **28**, 419 (1941).

Erionit, ein Fasermineral der Chabasitgruppe

Im Rahmen unserer Untersuchungen zur Kristallchemie und Systematik der Zeolithe[2]),[3]) ergaben sich für *Erionit*[1]) Röntgendiagramme von großer Ähnlichkeit mit denjenigen für Gmelinit, Chabasit und Levyn. Die von L.W. STAPLES und J.A. GARD[4]) für Erionit mitgeteilten Gitterkonstanten stimmen gut überein mit a_0 von Levyn und c_0 von Chabasit (Tabelle 1).

Tabelle 1. *Erionit, im Rahmen der Chabasit-Gruppe*[5])

Gmelinit	$(Na_2, Ca)[Al_2Si_4O_{12}] \cdot 6\,H_2O$ ditrigonal-skalenoedrisch (?); $a_0 = 13{,}72$, $c_0 = 9{,}95$, $c_0/a_0 = 0{,}725$, $Z = 4$; *)
Chabasit	$(Ca, Na_2)[Al_2Si_4O_{12}] \cdot 6\,H_2O$ ditrigonal-skalenoedrisch, $D^8_{3d} - R\bar{3}m$; $a_0 = 13{,}78$, $c_0 = 14{,}97$, $c_0/a_0 = 1{,}084$, $Z = 6$;
Erionit	$(Na, K, Ca/2)_3[Al_3Si_9O_{24}] \cdot 8\,H_2O$ hexagonal $a_0 = 13{,}26$, $c_0 = 15{,}12$, $Z = 3$;
Levyn	$Ca[Al_2Si_4O_{12}] \cdot 6\,H_2O$ rhomboedrisch; $a_0 = 13{,}28$, $c_0 = 23{,}0$, $c_0/a_0 = 1{,}732$, $Z = 9$.

Die mit Hilfe der Analyse von EAKLE (Tabelle 2) errechnete Zahl der Sauerstoffe pro Elementarzelle $Z_0 = V \cdot D \cdot N \cdot S / \Sigma$ ist $96{,}05 \approx 96$. Damit läßt sich die Formel $Na_{2\cdot194}K_{2\cdot051}Ca_{1\cdot716} \times Mg_{0\cdot451}H_{4\cdot8}[Al_{8\cdot617}Si_{26\cdot151}O_{72}] \cdot 24\,H_2O$, oder — vereinfacht —

Tabelle 2. *Erionit, Durkee/Oregon, D* = 1,997 [A.S. EAKLE[1])]

	Gew.-%	Mol-Quot.	Kat.-Quot.	O-Quotient	Kat. pro 96 Sauerstoff-Ionen
SiO_2 .	57,16	0,9512	0,9512	1,9024	Si 26,151
Al_2O_3 .	16,08	0,1577	0,3154	0,4731	Al 8,671
CaO . .	3,50	0,0624	0,0624	0,0624	Ca 1,716
MgO .	0,66	0,0164	0,0164	0,0164	Mg 0,451
Na_2O .	2,47	0,0399	0,0798	0,0399	Na 2,194
K_2O .	3,51	0,0373	0,0746	0,0373	K 2,051
H_2O .	17,30	0,9603	1,9206	0,9603	H 52,803
	$\Sigma = 100{,}68$			$S = 3{,}4918$	

$(Na, K, Ca/2)_3[Al_3Si_9O_{24}] \cdot 8\,H_2O$ mit $Z = 3$, ableiten. Die auf die analoge Sauerstoffzahl des Tetraedergerüstes bezogene Formel von Chabasit ist $(Ca, Na_2)_2[Al_4Si_8O_{24}] \cdot 12\,H_2O$, diejenige von Levyn $Ca_2[Al_4Si_8O_{24}] \cdot 12\,H_2O$. Die kristallchemischen Analogien sind evident.

Erionit tritt in wollartigen weißen Fäden auf (Fig. 1); er besteht — entsprechend seinem chemischen Verhalten, entsprechend seiner Formel, Gitterkonstanten usw. — strukturell offenbar aus einem Tektosilikatgerüst analog Gmelinit, Chabasit und Levyn mit extremer Längsentwicklung nach *c* [0001].

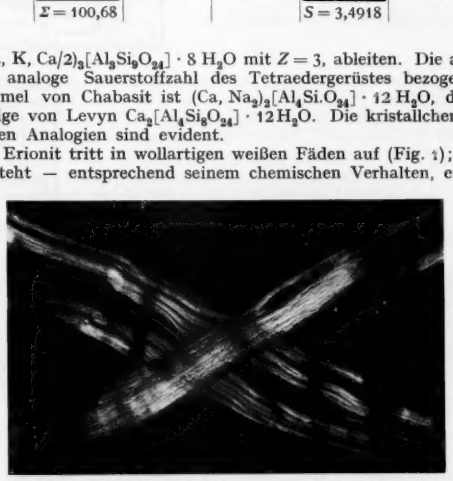


Fig. 1. Mikroskopische Aufnahme von Erionit. Vergr. 40mal, gekreuzte Nicols. Faserrichtung parallel der kristallographischen *c*-Achse

Institut für Mineralogie der Technischen Universität, Berlin

H. STRUNZ

Eingegangen am 26. November 1959

*) Zu ergänzen: K. FISCHER: Kristallstrukturuntersuchungen von Gmelinit, Tagg. der DMG, Wetzlar 1959.

[1]) EAKLE, A.S.: Z. Krist. **30**, 176 (1899). — [2]) STRUNZ, H.: Naturwiss. **42**, 484 (1955). — Neues Jb. Min. Mh. **1956**, 250; **1957**, 116. — [3]) STRUNZ, H., u. CH. TENNYSON: Neues Jb. Min. Mh. **1956**, 1. — [4]) STAPLES, L.W., u. J.A. GARD: Min. Soc. Notice Nr. **102** (1958). — [5]) Originalzitate in H. STRUNZ: Mineralogische Tabellen, 3. Aufl., S. 344. Leipzig: Akadem. Verlagsges. 1957.

Über die Umwandlung künstlicher Braunsteine[1]), [2])

Unter der zusammenfassenden Bezeichnung „Braunstein" sollen natürliche und künstliche Mangan-Sauerstoffverbindungen verstanden werden, die eine Phasenbreite in der Oxydationsstufe von $MnO_{1,7}$ bis $MnO_{2,0}$ besitzen und bei denen neben einem mehr oder minder hohen Fremdionenanteil auch noch Hydroxylgruppen[3]) im Gitterverband vorliegen können.

Diese Braunsteine kommen in strukturell verschiedenen Varianten vor, die als „Braunsteinmodifikationen" oder „Braunsteingruppen" (z.B. α, β usw.) bezeichnet werden. Zur Vereinfachung wird für die einzelnen Braunsteine MnO_2 geschrieben, ohne daß diese Formel eine Aussage über das tatsächliche Mn—O-Verhältnis machen soll.

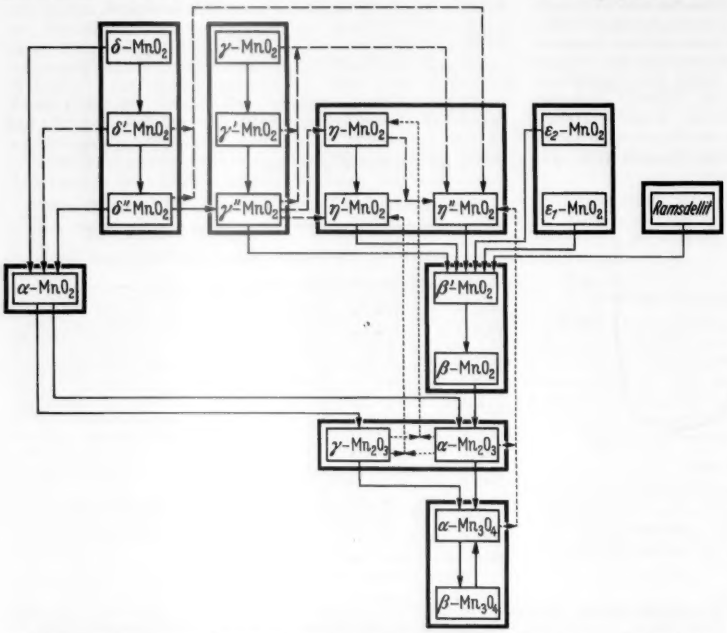


Fig. 1. Umwandlungsschema der Braunsteine. ——> Umwandlungen beim Erhitzen an der Luft. ----> Umwandlungen unter hydrothermalen Bedingungen. ·····> Aufbauende Umwandlungen

Obgleich die Braunsteine zu einer häufig untersuchten Stoffklasse zählen, sind die in der Literatur beschriebenen Darstellungsverfahren mit den Reaktionsprodukten in vielen Fällen schlecht zu reproduzieren. Aus diesem Grunde haben wir das Problem der Braunsteine neu aufgegriffen, wobei wir uns besonders für die „fremdionenfreien" MnO_2-Modifikationen interessierten.

Braunsteine wurden nach über 120 verschiedenen Darstellungsverfahren hergestellt und unter variablen Bedingungen bis zu Temperaturen von 600° C (z.T. auch bis über 1200° C) weiterbehandelt. Die erhaltenen Produkte wurden chemisch[4]), röntgenographisch, elektronenmikroskopisch, differentialthermoanalytisch, thermogravimetrisch und nach der BET-Methode untersucht und die verschiedenen Modifikationen durch Ultrarotaufnahmen, Aktivitätsbestimmungen, Messungen der kernmagnetischen Resonanz, Berechnung der radialen Atomverteilungsfunktionen und Bestimmung der Symmetrie und Dimension der Elementarzellen sowie durch Strukturvorschläge charakterisiert. Zur Untersuchung gelangten über 2200 Präparate.

Neben den bereits bekannten Braunsteinen konnten wir die Existenz einer neuen Modifikation nachweisen, für die wir die Bezeichnung η-MnO_2 vorschlagen[2]). Diese Modifikation ist mit dem γ-MnO_2 verwandt; sie hat in den Pulverdiagrammen eine für Braunsteine verhältnismäßig große Zahl von Interferenzlinien. — Die nach den oben angegebenen Methoden durchgeführten Untersuchungen zeigten, daß sich die einzelnen Gruppen der Braunsteine in reproduzierbarer Weise hinsichtlich ihres Ordnungsgrades der Gitterbausteine unterteilen lassen (vgl. Fig. 1).

Das bisher allgemeingültige Umwandlungsschema[5]) der Braunsteine konnte im wesentlichen bestätigt werden, obgleich der wahre Verlauf der Umwandlungen komplizierter ist (Fig. 1)[2]): Die Glieder der „fremdionenfreien" δ- und der γ-Gruppe bilden sich hauptsächlich bei tieferen Temperaturen. Beim Erhitzen an der Luft entsteht aus dem δ''-MnO_2 bei etwa 100° C das γ''-MnO_2. δ''-, γ''- und η''-MnO_2 sind die Endglieder der entsprechenden Gruppen. Sie weisen den größten Kristallisationsgrad innerhalb ihrer Gruppe auf und wandeln sich, genauso wie ε_1-, ε_2-MnO_2 und Ramsdellit, bei etwa 250 bis 350° in β'-MnO_2 um, das dann bei etwa 350 bis 450° in β-MnO_2 übergeht. Bei weiterer Temperaturerhöhung (450 bis 500°) tritt Sauerstoffabgabe unter Bildung von α-Mn_2O_3 ein, aus dem dann die beiden reversibel ineinander übergehenden Mn_3O_4-Modifikationen entstehen. Beim Tempern unter hydrothermalen Bedingungen bildet sich aus den „fremdionenfreien" Gliedern der δ-, γ- und η-Gruppe als stabilste Endform das η''-MnO_2.

Bei den Umwandlungen der Braunsteine hat man es mit keinen Umwandlungspunkten im Sinne der thermodynamischen und strukturchemischen Definition zu tun, sondern es liegen „Strukturgebiete" vor, in denen die einzelnen Modifikationen kontinuierlich ineinander übergehen können; die „Strukturbreite" nimmt von der δ- über die γ- bis zur η-Gruppe ab. Diese Strukturgebiete erklären auch die in der Literatur verschieden beschriebenen Röntgenogramme der einzelnen MnO_2-Modifikationen und deren Nichtreproduzierbarkeit (so wurden z.B. für γ-MnO_2 21 verschiedene Debyeogramme von verschiedenen Autoren angegeben, wobei die Zahl der Beugungsreflexe von 4 bis 21 schwankt!).

Enthalten die Braunsteine störende Fremdionen (z.B. K^+), dann findet beim Tempern eine Umwandlung in α-MnO_2 statt, das bei weiterer Temperaturerhöhung Sauerstoff abdissoziiert, wobei γ- oder α-Mn_2O_3 entsteht.

Ein Teil des Umwandlungsschemas ist reversibel (Fig. 1): aus α- und γ-Mn_2O_3 bzw. Mn_3O_4 lassen sich nach mehreren Methoden die Glieder der η-Gruppe rückwärts aufbauen.

Ausführliche Arbeiten, die sich mit der Darstellung, den Eigenschaften, den Untersuchungsmethoden und den Strukturen der verschiedenen Braunsteine befassen, erscheinen in Kürze in der Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie.

Anorganisch-chemisches Institut der Universität, Göttingen

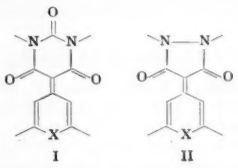
G. Gattow und O. Glemser

Eingegangen am 8. Dezember 1959

[1]) VI. Mitteilung über Manganoxyde; V. Mitteilung: Glemser, O., u. H. Meisiek: J. prakt. Chem. (4) 5, 219 (1958). — [2]) Glemser, O., u. G. Gattow: Vortrag, XVII. Internat. Kongr. für reine und angewandte Chemie, München, 30. 8.—6. 9. 1959. — [3]) Gegebenenfalls, aber noch nicht bewiesen, H_3O^+-Ionen oder H_2O-Moleküle. — [4]) Gattow, G., u. H.-G. Wendlandt: Z. analyt. Chem. (im Druck). — [5]) Cole, W.F., A.D. Wadsley u. A. Walkley: Trans. Electrochem. Soc. 92, 133 (1947).

Über die Reaktion von Kondensationsprodukten aus γ-Pyronen und β-Dicarbonylverbindungen mit primären Aminen

Vor kurzem berichtete ich über Kondensationsprodukte aus γ-Pyronen und Barbitursäuren bzw. 3,5-Dioxopyrazolidinderivaten[1]) (I bzw. II, X = O). In diesen Verbindungen läßt sich, wie ich jetzt fand, durch Erhitzen in alkoholischer Suspension mit primären Aminen der Ringsauerstoff durch Stickstoff ersetzen. Man erhält so in guten Ausbeuten schwachgelbe, hochschmelzende Substanzen folgender Konstitution (I bzw. II, X = >N—R):



I II

Beispiele zu I, X = >N—R: Kondensationsprodukt aus Dimethylpyron und Barbitursäure, umgesetzt mit n-Propyl-

amin: ber. C 61,07; H 6,22; N 15,26; gef. C 60,89; H 6,32; N 14,99%. Umgesetzt mit Benzylamin: ber. C 66,87; H 5,30; N 13,00; gef. C 66,72; H 5,46; N 12,91%. Kondensationsprodukt aus Dimethylpyron und N,N'-Diphenylbarbitursäure, umgesetzt mit Benzylamin: ber. C 75,77; H 5,30; N 8,83; gef. C 75,50; H 5,44; N 8,65%.

Beispiel zu II, X=>N—R: Kondensationsprodukt aus Dimethylpyron und 1,2-Diphenyl-3,5-dioxopyrazolidin, umgesetzt mit Benzylamin: ber. C 77,83; H 5,63; N 9,39; gef. C 78,19; H 5,93; N 9,11%. Alle Substanzen zeigen Absorptionsmaxima zwischen 355 und 360 mμ (in Eisessig).

Institut für Pharmazeutische Chemie und Lebensmittelchemie der Universität, Marburg a.d.Lahn

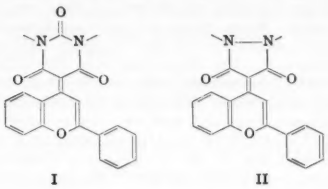
FRITZ EIDEN

Eingegangen am 23. November 1959

[1]) Vortragsreferat Dtsch. Apotheker-Ztg. **99**, 987 (1959); Arch. Pharmaz. Ber. dtsch. pharmaz. Ges. (im Druck).

Über die Kondensation von Flavonen mit zyklischen Säureamiden

In gleicher Weise wie monozyklische γ-Pyrone[1]) lassen sich Flavone mit Barbitursäuren bzw. 3,5-Dioxopyrazolidinen durch Erhitzen in Acetanhydrid und Eisessig kondensieren. Die Analysen der dabei in guten Ausbeuten entstehenden roten, hochschmelzenden Substanzen entsprechen den Formeln I und II:



I II

Beispiel zu I: Flavon und Barbitursäure: ber. C 68,68; H 3,63; N 8,43; gef. C 68,82; H 3,69; N 8,31%. UV-Spektr.: $\lambda_{max} = 480$ mμ (in Eisessig).

Beispiel zu II: Flavon und 1,2-Diphenyl-3,5-dioxopyrazolidin: ber. C 78,94; H 4,41; N 6,14; gef. C 78,65; H 4,52; N 6,38%. UV-Spektr.: $\lambda_{max} = 445$ mμ (in Eisessig). Über analytische Anwendungsmöglichkeiten dieser Kondensationen soll an anderer Stelle berichtet werden.

Flavon kondensiert auch mit Malondinitril beim Erhitzen in Acetanhydrid. Die auf diese Weise hergestellte Substanz ist identisch mit der von F. KRÖHNKE durch Oxydation von 4-(Dicyan-methyl)-flaven synthetisierten Verbindung (gelb, Schmp.: 179 bis 180° C)[2]), UV-Spektr.: $\lambda_{max} = 400$ mμ (in Methanol oder Eisessig).

Institut für Pharmazeutische Chemie und Lebensmittelchemie der Universität, Marburg a.d.Lahn

FRITZ EIDEN

Eingegangen am 23. November 1959

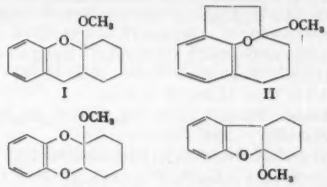
[1]) EIDEN, F.: Vortragsref. Dtsch. Apotheker-Ztg. **99**, 987 (1959). — [2]) KRÖHNKE, F., u. K. DIKORÉ: Chem. Ber. **92**, 46 (1959).

Über die einstufige Darstellung von Acetalen bzw. Ketalen aus Kohlenwasserstoffen durch Autoxydation

Die an sekundären und tertiären organischen Hydroperoxyden insbesondere unter dem Einfluß von Mineralsäuren leicht erfolgenden Sprengungen von C—C-Bindungen wurden in erster Linie von H. HOCK[1]), M. S. KHARASH[2]) und R. CRIEGEE[3]) untersucht. W. TREIBS u. Mitarb.[4]) hatten aus tertiären Hydroperoxyden mehrkerniger, partiell hydrierter Aromaten analog Halbacetale erhalten, die sich in Vollacetale (Ketale) überführen ließen.

Wir untersuchten, inwieweit sich unter ausgewählten Versuchsbedingungen diese Abwandlungen in *einem Reaktionsschritt* verwirklichen lassen. Wir fanden, daß sich die gleichen Ketale bei der Sauerstoffbehandlung der entsprechenden Kohlenwasserstoffe in Alkoholen bei Gegenwart von Protonen in guten Ausbeuten gewinnen lassen.

Aus Hexahydrofluoren erhielten wir 1.2.3.4.11.12-Hexahydro-12-methoxyxanthen[4]) I, aus Tetraphten 1.3-[2.3'-Oxa-3'-methoxy]-hexamethylenbenzol II und aus Hexahydrodiphenylenoxyd sowohl 1.2.3.4.11.12-Hexahydro-12-methoxydibenzdioxan III als auch 1.2.3.4.10.11-Hexahydro-11-methoxydiphenylenoxyd IV.



I II

III IV

Bei der Autoxydation von *Cyclohexen* unter den gleichen Bedingungen erhielten wir als Hauptprodukte Halb- und Vollacetale des Adipindialdehyds, das zyklische Acetal dieses Aldehyds und Cyclohexenon. Sauerstoffbehandlung des *Dekalins* ergab direkt Methoxycyclodecanon-1.6[3]). Die Autoxydation von *Cumol* führte nicht zum Acetal, da dieses, ebenso wie oben beim Cyclohexen, im Autoxydationsmedium umacetalisiert wird. Bemerkenswert ist die verhältnismäßig hohe Ausbeute an Acetophenon.

Die beschriebenen Abwandlungen und ihr Reaktionsmechanismus werden demnächst in den „Chemischen Berichten" ausführlich beschrieben werden.

Institut für Organische Chemie der Karl-Marx-Universität, Leipzig

W. TREIBS und R. SCHÖLLNER

Eingegangen am 21. November 1959

[1]) HOCK, H., u. S. LANG: Ber. dtsch. chem. Ges. **77**, 257 (1944). — [2]) KHARASH, M. S., u. J. G. BURT: J. org. Chemistry **16**, 150 (1951). — [3]) CRIEGEE, R., u. W. SCHNORRENBERG: Liebigs Ann. Chem. **560**, 146 (1948). — [4]) TREIBS, W., u. E. HEYNER: Chem. Ber. **90**, 2285 (1957).

Darstellung von Derivaten des 3-Aza-bicyclo-[3,3,1]-nonans

Für synthetische Studien in der Reihe der Diterpenalkaloide sowie für systematische Untersuchungen zyklischer Carbinolamine benötigten wir Abkömmlinge des 3-Aza-bicyclo-[3,3,1]-nonans (I). Eine Arbeit von S. ROSSI und C. VALVO[1]) über die Darstellung von pharmakologisch wirksamen Derivaten von I veranlaßt uns, über die rationelle Synthese von N-Alkylderivaten von I zu berichten, die wir für Synthese und Untersuchungen zyklischer Carbinolamine benötigen. Derartige Carbinolbasen lassen sich, wie wir später zeigen werden, durch Dehydrierung mit Hg-II-Azetat gewinnen.

I, auch als Isogranatanin bezeichnet, wurde nach unseren Unterlagen erstmalig von G. KOMPPA[2]) synthetisiert. L.M. RICE und CH. H. GROGAN[3]) gewannen Derivate von I durch Umsetzung von cis-Hexahydro-isophthalsäureanhydrid mit primären Alkyl- und Dialkylaminoalkylaminen zu den entsprechenden Imiden, die mit $LiAlH_4$ zu den Homologen von I reduziert wurden. Die Ausbeuten betragen dabei etwa 50%. N. J. LEONARD u. Mitarb.[4]) erhielten das 3-β-Hydroxyäthyl-3-aza-bicyclo-[3,3,1]-nonan über das 3-β-Hydroxyäthyl-3-aza-bicyclo-[3,3,1]-nonan-dion-2,4. Letztere Verbindung wird aber nur in 10%iger Ausbeute erhalten. Die gleiche Verbindung stellten die Verfasser auch über das Ditosylat einer Mischung von cis/trans-1,3-Bishydroxymethylcyclohexan mit 2-Aminoäthanol in 23%iger Ausbeute her. Schließlich beschrieb in jüngster Zeit H. K. HALL jr[5].) die Darstellung des 3-Methyl-3-aza-bicyclo-[3,3,1]-nonan-dion-2,4 in einer Ausbeute von 72,2% nach dem Verfahren von G. KOMPPA[2]), welches sich als das geeignetste erwies.

Nach A. SKITA und R. RÖSSLER[6]) verläuft die Hydrierung der Isophthalsäure nur mit mäßigen Ausbeuten. Wir wählten deshalb den Weg über den Isophthalsäuredimethylester, der mit PtO_2 bei 50 atü und 20° C zum Hexahydroisophthalsäuredimethylester in 95,2%iger Ausbeute hydriert wurde. Nach Verseifen des Esters mit alkoholischer KOH (Ausbeute 96,5%) wurde das resultierende Gemisch von cis- und trans-Hexahydro-isopthalsäure mit den entsprechenden primären Aminen nach G. KOMPPA[2]) zyklisiert. Die dabei entstandenen Imide wurden anschließend in guten Ausbeuten mit $LiAlH_4$ zu den homologen Aminen reduziert.

N-Methyl-3-aza-bicyclo-[3,3,1]-nonan-dion-2,4: Ausbeute: 90%. $Kp_{0,3} = 79° - 80°$ C, Fp = 59° — 60° C. In Übereinstimmung mit der Literatur[1]),[3]),[5]).

N-Methyl-3-aza-bicyclo-[3,3,1]-nonan: $Kp_{760} = 180°$ C [Lit.: 175[3]), 176—177[1])].

N-Äthyl-3-aza-bicyclo-[3,3,1]-nonan-dion-2,4: Ausbeute: 83% Fp = 69° C. $C_{10}H_{15}NO_2$ (181,2). Ber. C = 66,28; H = 8,34, N = 7,73. Gef. C = 66,32; H = 8,31; N = 7,80.

N-Äthyl-3-aza-bicyclo-[3,3,1]-nonan: $Kp_{760} = 199°$ C. — $C_{10}H_{19}N$ (153,2). Ber. C = 78,40; H = 12,50; N = 9,15. Gef. C = 78,45; H = 12,20; N = 9,16.

Hydrochlorid: $Fp_{(Vakuum)} = 196{,}5°$ C: $C_{10}H_{20}NCl$ (189,7).

Methojodid: Fp = 254° C.

N-Benzyl-3-aza-bicyclo-[3,3,1]-nonan-dion-2,4: Ausbeute: 23,6%. Fp = 60,5° C. $C_{16}H_{17}NO_2$ (243,3). Ber. C = 74,05; H = 7,04; N = 5,75. Gef. C = 73,87; H = 6,78; N = 5,80.

N-Benzyl-3-aza-bicyclo-[3,3,1]-nonan: $Kp_{12} = 157-162°$C.

Hydrochlorid: $Fp_{(Vakuum)} = 216{,}5°$ C. $C_{15}H_{22}NCl$ (251,8).

Methojodid: Fp = 222° C.

Der Vergleich der Ausbeuten mit denjenigen anderer Arbeiten läßt erkennen, daß die Zyklisierung durch trockene Destillation des Gemisches von cis/trans-Hexahydroisophthalsäure mit den entsprechenden Aminen die besten Ausbeuten liefert. Allerdings wird mit zunehmender Größe der Substituenten am Stickstoff die anzuwendende Temperatur bei der Destillation immer höher, was sich besonders beim N-Benzyl-Derivat nachteilig auf die Ausbeute auswirkte. Für derartige Verbindungen empfiehlt sich die Darstellung durch Alkylierung von I mit entsprechenden Alkyl- oder Arylhalogeniden.

Pharmazeutisch-Chemisches Institut der Technischen Hochschule, Karlsruhe

WOLDEMAR SCHNEIDER und HANSMERTEN GÖTZ

Eingegangen am 1. Oktober 1959

[1]) ROSSI, S., u. C. VALVO: Farmaco **12**, 1008 (1957). — [2]) KOMPPA, G.: Ber. dtsch. chem. Ges. **65**, 792 (1932). — [3]) RICE, L.M., u. CH. H. GROGAN: J. org. Chemistry **23**, 844 (1958). — [4]) LEONARD, N. J., K. CONROW u. R.R. SAUERS: J. Amer. Chem. Soc. **80**, 5185 (1958). — [5]) HALL jr., H. K.: J. Amer. Chem. Soc. **80**, 6412 (1958). — [6]) SKITA, A., u. R. RÖSSLER: Ber. dtsch. chem. Ges. **72**, 265 (1939).

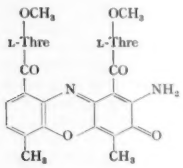
Die Aminosäure-Sequenz von Actinomycin C_1 und Actinomycin C_2

Aus Actinomycin C_1[1]) erhielten wir durch kombinierte Säure- und Alkali-Hydrolyse Actinocinyl-bis-[L-threonin], das als kristallisierter Dimethylester (I) isoliert und durch dessen Elementar-Analyse, Aminosäure-Analyse und Vergleich mit einem synthetischen Präparat[2]) identifiziert wurde (Schmp., Misch-Schmp. 251 bis 253°; $[\alpha]_D^{20}$: $+130° \pm 10°$ (Chloroform); R_F-Werte; UV- und IR-Spektrum).

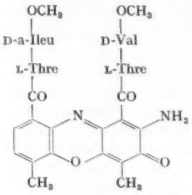
Ein zweites, gelbrotes Abbauprodukt, ebenfalls als Dimethylester abgetrennt, erkannten wir durch Aminosäure-Analyse und Vergleich mit einem synthetischen Präparat ($[\alpha]_D^{20}$: $-93° \pm 9°$ (Chloroform); R_F-Wert; UV- und IR-Spektrum) als Actinocinyl-bis-[L-threonyl-D-valinmethylester] (IV).

Da beide L-N-Methylvalinreste des Actinomycins C_1 1. mit den beiden Threonin-Hydroxygruppen verestert[3]),[4]) und 2. über ihre N-Methylaminogruppe mit Sarkosin verknüpft sind[5]) und da 3. mindestens *ein* D-Valinrest an einem L-Prolinrest hängt[5]), ergibt sich aus dem Abbau von Actinomycin C_1 zu IV für Actinomycin C_1 die Formel V, in der die Lage der beiden Lactongruppen noch nicht bewiesen ist; statt mit dem Threoninrest der gleichen Peptidkette könnte jeder N-Methylvalinrest auch mit dem Threonin der anderen Kette verestert sein.

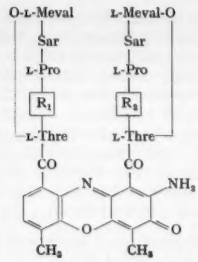
Da man Actinomycin X_2 durch Reduktion in Actinomycin C_1 (= X_1) und Actinomycin $X_{0\beta}$ überführen kann, ergeben sich aus V für Actinomycin X_2 und Actinomycin $X_{0\beta}$ Formeln, die bereits in einer früheren Mitteilung[6]) diskutiert worden sind.



I



II; III D-a-Ileu und D-Val vertauscht.
IV D-a-Ileu = D-Val



V $R_1 = R_2 =$ D-Val. VI $R_1 =$ D-Val; $R_2 =$ D-a-Ileu.
VII $R_1 =$ D-a-Ileu; $R_2 =$ D-Val

Auf Actinomycin C_2[1]) angewandt lieferte unser Abbauverfahren Actinocinyl-bis-[L-threonin] (als kristallisierter Dimethylester I abgetrennt) und ferner ein ebenfalls als Dimethylester isoliertes, gelbrotes Abbauprodukt, das der Aminosäure-Analyse sowie dem UV-Spektrum nach ein Actinocinylpeptid II bzw. III oder auch ein Gemisch aus II und III sein konnte. Für dieses Abbauprodukt fanden wir den gleichen R_F-Wert [Butanol-*n*-Dibutyläther/10%iges wäßriges Natrium-*m*-kresotinat (3:8:11)] und die gleiche spezifische Drehung $[\alpha]_D^{20}$: $-92° \pm 9°$ (Chloroform) wie für ein synthetisches, papierchromatographisch nicht trennbares Gemisch von II und III. Ein solches Gemisch würde beim Abbau von Actinomycin C_2 entstehen, wenn dieses ein chromatographisch nicht zu trennendes Gemisch aus VI und VII wäre. Abbauversuche mit Actinomycin C_2, bei denen nur eine Peptidkette abgespalten wurde[4]),[7]), sprechen jedoch dafür, daß Actinomycin C_2 und damit auch unser Abbauprodukt einheitlich ist. Da dessen spezifische Drehung mit der des synthetischen Gemisches aus II und III übereinstimmt, darf man annehmen, daß die Unterschiede in der spezifischen Drehung von II und III innerhalb der relativ großen Fehlergrenze der Messung liegen.

Wie bereits früher gezeigt, sind die beiden N-Methylvalin-Reste des Actinomycins C_2 1. über ihre Carboxygruppen mit Threonin[3]),[4]) und 2. über ihre N-Methylaminogruppen mit Sarkosin[5]) verknüpft. Ferner kann als gesichert gelten, daß beide Peptidketten die gleiche Aminosäure-Zusammensetzung haben[4]). Aus diesen Befunden und dem Abbau zu einem Actinocinyl-peptid der Formel II bzw. III ergibt sich für Actinomycin C_2 Formel VI oder VII, in denen ebenso wie beim Actinomycin C_1 und C_3 die Lage der Lactongruppen noch nicht bewiesen ist.

Organisch-Chemisches Institut der Universität, Göttingen

H. BROCKMANN, P. BOLDT und H.-S. PETRAS

Eingegangen am 21. Dezember 1959

[1]) BROCKMANN, H., u. N. PFENNIG: Naturwiss. **39**, 429 (1952); Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. **292**, 77 (1953); Actinomycin C_1 ist identisch mit Actinomycin X_1 und Actinomycin X_1. — [2]) TROEMEL, G.: Diplomarbeit Göttingen 1959. — [3]) BOHNSACK, G.: Diss. Göttingen 1955. — [4]) BROCKMANN, H., u. G. DÖRING: Unveröffentlicht. — [5]) BROCKMANN, H., G. BOHNSACK u. C. SÜLING: Angew. Chem. **68**, 66 (1956). — [6]) BROCKMANN, H., u. J.H. MANEGOLD: Naturwiss. **45**, 310 (1958). — [7]) BROCKMANN, H., u. W. SUNDERKÖTTER: Unveröff.

Über die Bedeutung gewisser Ionen bei der Carotin-Biosynthese

Bei Phycomyces Blakesleeanus [Stamm Nit (—)] wird die Carotin-Biosynthese nur vollzogen, wenn $Mn^{\oplus 2}$, $PO_4^{\ominus 3}$, $Mg^{\oplus 2}$-Ionen, ferner geringe Mengen Thiamin vorhanden sind.

Komponenten der Nährlösung: Glucose $2{,}3 \cdot 10^{-1}$ m, $MnSO_4 \cdot 5\,H_2O$ $3{,}3 \cdot 10^{-3}$ m, KH_2PO_4 $1{,}08 \cdot 10^{-2}$ m, $MgSO_4 \cdot 7\,H_2O$ $3{,}8 \cdot 10^{-3}$ m, NH_4NO_3 $1{,}35 \cdot 10^{-1}$ m, Thiamin 25γ.

Im Hellversuch[1]) bei einer Versuchsdauer von 6 Tagen und bei 25° beträgt die Carotin-Konzentration (‰) 0,7 (Durchschnittswert). Werden an Stelle von $MnSO_4$ und $MgSO_4$ die entsprechenden Chloride eingesetzt, so kommt es zu einer Hemmung der Carotinproduktion. Wenn die Aktivität der beteiligten Fermentsysteme von $Mn^{\oplus 2}$-Ionen abhängig ist, so muß eine Inaktivierung mit Metallgiften, z. B. mit $CN^{\ominus}$-Ionen, eintreten (Tabelle 1).

Für die Untersuchungen war es von Interesse, wie sich der Zusatz weiterer Ionen auf die Carotin-Biosynthese auswirkt. Werden $Co^{\oplus 2}$-Ionen der Nährlösung beigefügt, so kommt es zu einer Mehrbildung von Carotin (Tabelle 2).

Tabelle 1. *Hemmung der Carotinbildung mit KCN, Hellversuche*

KCN m-Konz. . .	$7{,}5 \cdot 10^{-3}$	$1{,}5 \cdot 10^{-3}$	$7{,}5 \cdot 10^{-4}$	$1{,}5 \cdot 10^{-5}$	$1{,}5 \cdot 10^{-7}$
Carotin-Konz. ‰ .	0,0	0,27	0,38	0,54	0,64

Tabelle 2. *Carotinmehrbildung durch $Co(NO_3)_2$, Hellversuche*

$Co(NO_3)_2$ m-Konz.	$4 \cdot 10^{-3}$	$8 \cdot 10^{-4}$	$1{,}6 \cdot 10^{-4}$	$8 \cdot 10^{-6}$	$8 \cdot 10^{-7}$
Carotin-Konz. ‰ .	0,00	0,61	0,88	1,00	1,89

Aus der Tabelle 2 geht hervor, daß die Carotinproduktion um mehr als das $2^1/_2$fache gesteigert wird.

Außer $Co^{\oplus 2}$ üben auch die Jonen $Ca^{\oplus 2}$, $Fe^{\oplus 3}$, $Ni^{\oplus 2}$, $Zn^{\oplus 2}$, $Mo^{\oplus 6}$, $Pb^{\oplus 2}$, $Cu^{\oplus 2}$ eine günstige Wirkung auf die Carotinbildung aus.

Während durch selenige Säure eine nicht unbedeutende Anzahl von Fermentsystemen gehemmt werden, erweist sie sich bei der Carotin-Biosynthese in spezifischer Weise fördernd (Tabelle 3).

Tabelle 3. *Carotinmehrbildung durch H_2SeO_3, Hellversuche, Versuchsdauer: 5 Tage*

SeO_2 m-Konz.	$9 \cdot 10^{-7}$	$9 \cdot 10^{-6}$	$9 \cdot 10^{-5}$
Carotin-Konz. ‰ . . .	1,21	1,41	0,80

Wie die Zahlen der Tabelle 3 beweisen, wird bei $9 \cdot 10^{-6}$ m SeO_2 die Carotinproduktion verdoppelt. Dieser Effekt wird nur in einem sehr engen Konzentrationsbereich erzielt.

Über Einzelheiten der Untersuchungen wird an anderer Stelle berichtet werden.

Institut für Chemie an der Landwirtschaftlich-Gärtnerischen Fakultät der Humboldt-Universität, Berlin (Direktor: Prof. Dr. L. Reichel)

Ludwig Reichel und Hans Müller-Freymuth

Eingegangen am 27. November 1959

[1]) Vgl. Reichel, L., u. M. Wallis: Naturwiss. 45, 130 (1958).

Serologisch spezifische Adsorbentien*)

Als Trägersubstanz für physiologisch wirksame Eiweißkörper wurde eine neue hochpolymere Verbindung durch Nitrierung eines Copolymerisates, hergestellt aus Methacrylsäure und Methacrylsäure-m-fluoranilid im Mol-Verhältnis 3:1 sowie etwa 1% Divinylbenzol, erhalten. Die reaktionsfähigen Gruppen des Polymeren sind Dinitrofluorphenylreste. Durch Einwirkung von Kaninchen-Antiserum gegen an Rinder-γ-globulin gekuppeltes Benzoation auf das nitrierte Copolymerisat konnte in n/10-$NaNCO_3$-alkalischer Lösung ein weiteres serologisch spezifisches Adsorbens hergestellt werden. An 100 mg Harz wurden etwa 20 mg Kaninchenantiserum-Eiweiß chemisch gebunden. Wie aus der Tabelle hervorgeht, zeigt das dargestellte Antikörper-Harz ein starkes Bindungsvermögen für p-Acetaminobenzoesäure, keinerlei Bindungsvermögen für m-Acetaminobenzoesäure und ein geringes für o-Acetaminobenzoesäure, so daß man dieses Antikörper-Harz als ein spezifisches Adsorbens für p-Aminobenzoesäure ansehen kann. Ein zur Kontrolle mit normalem Kaninchenserum (Leerserum) gekuppeltes Harz hat bei wiederholtem Ansatz weder p-, o- noch m-Acetaminobenzoesäure adsorbiert.

Immunserum nach Vorbehandlung	I	I	II
Von 100 mg Copolymerisat gebundene Menge Serumeiweiß (mg)	17,0	14,75	22,0
Von je 100 mg Eiweiß-Harz adsorbierte Menge (mg)			
o-Acetaminobenzoesäure	0,10	0,14	0
m-Acetaminobenzoesäure	0	0	0
p-Acetaminobenzoesäure	0,35	0,65	0

I = Vorbehandlung mit p-Azobenzoesäure-Eiweiß; II = ohne Vorbehandlung (Leerserum).

Die Ergebnisse entsprechen größenordnungsmäßig den in Mitteilung 2[1]) angegebenen Werten, wobei besonders darauf hingewiesen werden darf, daß das als neue Trägersubstanz verwendete nitrierte Copolymerisat wesentlich mehr Eiweiß bindet als alle bisher untersuchten Verbindungen.

Ein weiterer Vorzug dieser Trägersubstanz besteht darin, daß sie selbst o-, m- und p-Acetaminobenzoesäure nicht adsorbiert. Eine derartige Adsorption wurde bei in wäßriger Lösung ausreagiertem Poly-4-isocyanatstyrol[1]) beobachtet. Sie beruht wahrscheinlich darauf, daß das Copolymerisat weniger aromatische Kerne enthält und somit eine geringere Tendenz zur Adsorption aromatischer Verbindungen aufweist.

Herrn Professor D. Pressman, Rosewall Park Memorial Institute, Buffalo, sei auch an dieser Stelle für das zu Vergleichsuntersuchungen zur Verfügung gestellte Kaninchenserum gedankt.

Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft, Berlin-Dahlem, und Bundesgesundheitsamt, Robert-Koch-Institut, Abteilung für Serologie und Diagnostik, Berlin N 65

G. Manecke, S. Singer und K.-E. Gillert

Eingegangen am 23. November 1959

*) 3. Mitteilung.

[1]) Manecke, G., S. Singer u. K.-E. Gillert: Naturwiss. 45, 440 (1958).

Über das diuretische Prinzip von Herniaria glabra L.

Im Rahmen von Untersuchungen über das diuretische Prinzip von Purinbasen-*freien* Arzneipflanzen, die in der Volksmedizin Verwendung finden, haben wir aus *Herniaria glabra* (Bruchkraut, Caryophyllaceae) als neue Verbindungen ein *Cumarin* (I), vier *Flavonolglykoside* (II, III, IV, V) und ein *Triterpensaponin* (VI) isoliert. (R_f-Werte s. Tabelle).

I erhielten wir aus der mit Chloroform vorextrahierten Droge durch Methanolextraktion und Chromatographie an einer *Polyamidsäule*. Schmp. = 223° C, Summenformel: $C_9H_6O_3$ (162), gef. C 66,20 %, *H* 3,66 %, ber. C 66,40 %, *H* 3,72 %. UV-Spektren: Max. = 320 mμ (log ε = 3,829), Min. = 265 mμ, IR-Spektrum: Lactonbande bei 1720 cm^{-1} bzw. 1690 cm^{-1}. Im Mischschmelzpunkt mit authentischem *Umbelliferon* (7-Oxycumarin) zeigt die isolierte Verbindung keine Depression. Bei dem zweiten Cumarin, das im Extrakt vorkommt und im Gegensatz zu I gut chloroform-löslich ist, handelt es sich um das bereits 1874 von Goblev[1]) isolierte *Herniarin* (7-Methoxyumbelliferon).

Die Flavonolglykoside II, III, IV und V wurden aus dem wäßrigen Extrakt durch kombinierte *Zellulose-Kieselgur-* und *Polyamidchromatographie* gewonnen. Glykosid II (Schmp. = 176° C) erwies sich identisch mit dem von Kubota und Hase[2]) aus den Blüten von Narcissus Tazetta L. var. chinens. Roem und von Kotake und Arakawa[3]) aus den Pollen von Lilium auratum Lindle isolierten *Isorhamnetin-3-rhamnoglucosid* (Narcissin) gleichen Schmelzpunkts. Summenformel: $C_{28}H_{32}O_{16}$ (624), gef. C 52,51 %, H 5,68 %, ber. C 53,30 %, H 5,40 %; Isorhamnetintetraazetat Schmp. = 204 bis 206° C, Isorhamnetin-5,7,4′-trimethyläther Schmp. = 189° C, Aglukon = 54,3 % (ber. 56,0 %), UV-Spektrum: Max_1 = 350 mμ (log ε = 3,198), Max_2 = 255 mμ, IR-Spektrum: C=O Bande bei 1670 cm^{-1}, γ-Schwingungsbande bei 840 cm^{-1} und 808 cm^{-1}, charakteristisch für ein mehrfach substituiertes Seitenphenyl. Einen IR-Vergleich des isolierten Glykosids mit authentischem Narcissin verdanken wir Herrn Professor Kubota, Osaka, Japan. Rhamnose und Glukose wurden papierchromatographisch identifiziert.

Glykosid II (Schmp. = 193° C) lieferte bei der Hydrolyse Quercetin (Schmp. = 298 bis 300° C), Glukose und Rhamnose. Die Zuckerstellung am C_3-OH und damit Identität mit *Rutin* bewies der dargestellte Quercetin-5,7,3′,4′-tetramethyläther (Schmelzpunkt = 190° C).

Glykosid IV ist ein bisher noch nicht beschriebenes *Isorhamnetin-3-triglykosid* mit Rhamnose und Glukose als Zuckeranteilen. Nach der Anthronmethode ermittelt man ein Aglukon-Zuckerverhältnis von 1:1,68. Durch partielle Hydrolyse entsteht Isorhamnetin-3-glukosid. Farbreaktionen und UV-spektrophotometrische Messungen sprechen für C_3—OH als einzige Verglykosidierungsstelle.

Glykosid V (Schmp. = 298 bis 300° C) ist ein bisher ebenfalls nicht bekanntes *Quercetin-3-triglukosid*, bei dem sämtliche Zucker wie bei II über das C_3—OH gebunden sein müssen.

Diese Ergebnisse stimmen mit den kürzlich veröffentlichten Arbeiten von Borkowski u. Mitarb.[4]) nur hinsichtlich des Vorkommens von *Quercetin* überein.

Das *Saponin* (VI) haben wir durch wiederholte Äthanolfällungen aus dem methanolischen Extrakt dargestellt, Schmp. unscharf zwischen 248 und 252° C. Es ist chromatographisch einheitlich, anfärbbar durch eine natriumperjodathaltige Kaliumpermanganatlösung und von starker hämolytischer Wirksamkeit. Der positive Ausfall der Liebermann-Burchard- und Kariyone-Reaktionen sowie die Nichtfällbarkeit mit Cholesterin sprechen für ein *Triterpensaponin*. Die

Gegenwart einer Doppelbindung geht aus der positiven Tetranitromethan-Reaktion hervor. Das über Kohle, sein Natriumsalz und Azetat gereinigte Sapogenin liefert mit Essigsäureanhydrid in Pyridin ein *Azetat* vom Schmp. = 187° C. Das Sapogenin ist löslich in $NaHCO_3$-Lösung (COOH-Gruppe) und gibt mit *Bisulfit* eine Anlagerungsverbindung vom Schmp. = 338° C (CHO-Gruppe), UV-Spektrum: in Methanol Max. = 215 mμ, in Methanol + Na-Azetat Verschiebung des Maximums nach 233 mμ. IR-Spektrum: C=O Bande der COOH- bzw. der CHO-Gruppe bei 1715 cm^{-1}. Von Triterpensapogeninen, die eine COOH-Gruppe neben einer CHO-Gruppe enthalten, sind bisher nur Gypsogenin und Quillajasäure bekannt. An Hand papierchromatographischer, UV-spektrophotometrischer und IR-spektroskopischer Vergleiche mit authentischem Gypsogenin bzw. authentischer Quillajasäure (isoliert aus Saponin Merck bzw. Cort. Quillajae) scheidet Gypsogenin aus. Wahrscheinlicher ist eine Identität mit *Quillajasäure* ($\Delta^{12,13}$1,16 dihydroxy-23 (oder 24)-oxooleanen-28-säure), deren Diazetatschmelzpunkt [5]) Schmp. = 185 bis 190° C], UV-Spektrum, IR-Spektrum und R_f-Wert in verschiedenen Lösungsmittelsystemen mit dem isolierten gut übereinstimmt. Als *Zucker* wurden papierchromatographisch *Rhamnose, Galaktose* und *Glukose* gefunden. Für das Vorliegen eines „neutralen Saponins"[6]) ergaben sich bisher keine Anhaltspunkte.

Tabelle. *R_f-Werte in Äthylazetat-Ameisensäure-Wasser (10 + 2 + 3)*

I	II	III	IV	V	VI
0,94	0,38	0,36	0,32	0,28	0,35

Für die bekannte diuretische Wirksamkeit von Herniaria-Auszügen kommen alle isolierten Verbindungen einschließlich des schon früher isolierten Herniarins und des vermutlich zusätzlich noch in der Pflanze vorhandenen ätherischen Öls in Frage. Nach JARETZKY[7]),[8]) besitzen Saponine diuretische Wirksamkeit. Diese kann bei gleichzeitiger Anwesenheit von Flavonolglykosiden und Cumarinen additiv verstärkt werden, da auch diese Verbindungen[9]),[10]) zum Teil über erhebliche Diureseeffekte verfügen. In welchem Komponentenverhältnis und bei welcher Applikationsweise der Saponin-Flavon-Cumarin-Komplex die stärkste Wirkung entfaltet, wird zur Zeit geprüft.

Über Einzelheiten der Isolierung und die endgültige Struktur des Sapogenins berichten wir zu gegebener Zeit.

Institut für Pharmazeutische Arzneimittellehre der Universität, München

L. HÖRHAMMER, H. WAGNER und W. PROBST

Eingegangen am 20. Oktober 1959

[1]) GOBLEY, M.: J. Pharmac. Chim. 20, 270 (1874). — [2]) KUBOTA, T., u. T. HASE: J. Inst. Polytechnics 5, 49 (1956). — [3]) KOTAKE, M., u. H. ARAKAWA: Naturwiss. 43, 327 (1956). — [4]) BORKOWSKI, B., u. B. PASICH: Planta med. [Stuttg.] 6, 225 (1958). — [5]) RUZICKA, L. B. BISCHOF, E.C. TAYLOR, A. MEYER u. O. JEGER: Coll. czechoslov. chem. Commun. 15, 893 (1951). — [6]) DAEBLER, F., u. R. KOBERT: Neue Beiträge zur Kenntnis der Saponinsubstanzen, Bd. I, S. 65. 1916. — [7]) JARETZKY, R., u. R. NEUWALD: Arch. Pharmaz. Ber. dtsch. pharmaz. Ges. 276, 114 (1938). — [8]) BREITWIESER, K.: Arch. Pharmaz. Ber. dtsch. pharmaz. Ges. 277, 53 (1939). — [9]) FUKUDA, F.: Arch. Pathol. Pharmaz. 164, 685 (1932). — [10]) DEAN, F.M, in L. ZECHMEISTER: Fortschritte der Chemie organischer Naturstoffe, Bd. IX, S. 240—242. Wien 1952.

Über ein Zwischenprodukt bei der Epoxydierung des Hyoscyamins in der lebenden Pflanze

Die oberirdischen Organe von *Datura ferox* L. enthalten ein Fermentsystem, das Hyoscyamin zu Scopolamin zu epoxydieren vermag[1]). Bei dieser in-vivo-Reaktion treten neben dem Endprodukt, Scopolamin, je nach Versuchsanordnung, ein bis zwei weitere Alkaloide in kleiner Menge auf, deren Rolle bei der Scopolamin-Biogenese nun näher untersucht wurde. Die beiden unbekannten Basen wurden vorläufig Alkaloid U und V benannt.

Sowohl Substanz U als auch V sind nachweisbar, wenn abgeschnittene *Datura*-Reiser der alkaloidfreien Pfropfkombination *Datura ferox* L. auf *Cyphomandra betacea* (CAV.) SENDTN. 6 bis 10 Tage in wäßrige Lösung eines Hyoscyaminsalzes eingestellt werden. Ihre sekundäre Bildung aus Scopolamin ist ausgeschlossen, wie durch einen analogen Fütterungsversuch mit Scopolamin gezeigt werden konnte. Da die Versuchspflanzen ursprünglich alkaloidfrei waren, müssen also in dem beschriebenen Versuch Alkaloid U und V aus dem zugeführten Hyoscyamin entstanden sein. Die restliche Hyoscyaminlösung, in der die *Datura*zweige gestanden hatten, enthielt am Versuchsende nur unverändertes Hyoscyamin, also sind Alkaloid U und V in der Pflanze entstanden.

Alkaloid U wird nicht gebildet bei folgender Versuchsanordnung: Pfropft man *Datura ferox* L. auf *Atropa bella-donna* L., so wird das in der Wurzel gebildete Hyoscyamin in den Sproß geleitet und dort zum größten Teil in Scopolamin umgewandelt[1]). Es läuft im Prinzip die gleiche Reaktion ab wie oben beschrieben, nur sind die *Datura-ferox*-Reiser hier völlig intakt, während man bei abgeschnittenen Zweigen mit Umsetzungen im Zuge des Absterbens rechnen muß. Bei dieser Anordnung wurde neben großen Scopolaminmengen nur Alkaloid V, nicht hingegen Alkaloid U nachgewiesen. Als wesentliches Resultat hat hier nur das Fehlen des Alkaloids U zu gelten, worauf später noch zurückgekommen wird. Daß Substanz V aus Hyoscyamin entstehen kann, zeigte schon der oben beschriebene Versuch. Es ist in diesem Zusammenhang ohne Interesse, ob bei Benutzung von *Atropa bella-donna* als Pfropfunterlage außerdem Alkaloid V noch auf anderem Wege bzw. an anderem Ort entstanden sein kann.

Es lag nun nahe, in den Substanzen U und V Zwischenstufen auf dem Wege vom Hyoscyamin zum Scopolamin in der Pflanze zu vermuten. Von jedem der beiden Alkaloide wurden einige mg papierchromatographisch abgetrennt und isoliert und damit Fütterungsversuche an abgeschnittenen Reisern der alkaloidfreien Pfropfkombination *D. ferox* auf *Cyphomandra* in der oben beschriebenen Weise durchgeführt. Alkaloid U blieb bei diesem Versuch unverändert, kann also kein Intermediärprodukt bei der Hyoscyamin-Epoxydierung sein. Erwähnt sei noch, daß im Verlauf der Fütterung mit Alkaloid U Schädigungen an den *Datura*zweigen festgestellt wurden. Alkaloid V dagegen wurde fast vollständig in Scopolamin umgewandelt. Diese Resultate deuten darauf hin, daß der Weg vom Hyoscyamin zum Scopolamin in der Pflanze auf folgende Weise verlaufen kann:

Hyoscyamin → Alkaloid V → Scopolamin
↘ [Alkaloid U]

Möglicherweise führt der Weg von Alkaloid V zum Scopolamin, entsprechend der Annahme von FODOR[2]), über Tropenyltropoylat (6,7-Dehydrohyoscyamin), da es auch von *Datura ferox* epoxydiert wird[3]). Bisher konnte aber noch niemals bei Hyoscyamin- bzw. Alkaloid V-Fütterungsversuchen Tropenyltropoylat nachgewiesen werden.

Alkaloid V ist ein Ester, sein Alkamin verhält sich bei papierchromatographischen Untersuchungen wie 3,6-Dihydroxytropan*). Da es bei der Vitali-Reaktion eine Violettfärbung zeigt, kommen als Säurekomponente Tropa- oder Atropasäure in Frage; wahrscheinlich handelt es sich um Tropasäure, da nach früheren Ergebnissen[3]) Ester der Atropasäure nicht von *D. ferox* epoxydiert werden. Über das Vorkommen des Ditiglinsäureesters von 3,6-Dihydroxytropan in *D. ferox* berichteten kürzlich EVANS und WELLENDORF[4]).

Alkaloid U ist gleichfalls ein Ester und zeigt bei der Vitali-Reaktion auch eine Violettfärbung. Sein Alkamin ist weder identisch mit Tropin noch mit 3,6-Dihydroxytropan, 3,6,7-Trihydroxytropan, 6,7-Dehydrotropin, Scopin, Nortropin.

Normale, auf eigener Wurzel gewachsene *Datura ferox* enthält Alkaloid V in Spuren, ebenso ist es in den F_1-Bastarden zwischen *Datura ferox* L. und *Datura stramonium* L. nachweisbar. Diese F_1-Bastarde haben dominant vom Elternteil *D. ferox* die Fähigkeit zur Hyoscyamin-Epoxydierung geerbt. In der F_2-Generation der Kreuzung spalten nun Individuen heraus, die Alkaloid V in erheblich größerer Menge enthalten als *D. ferox* und die F_1-Generation. In den Sommermonaten ist Alkaloid U in keinem dieser Fälle nachweisbar, es tritt dagegen in Exemplaren der F_1- und F_2-Generation auf, die im Spätherbst geerntet wurden. Es scheint demnach, daß der Seitenweg der Reaktion, vom Hyoscyamin zum Alkaloid U, dann eingeschlagen wird, wenn in der Pflanze Umsetzungen im Zuge des Absterbens vor sich gehen. Einige Fermentinhibitoren, die bei Hyoscyamin-Fütterungsversuchen an *D. ferox* die Scopolaminbildung hemmen, bewirken eine vermehrte Bildung von Alkaloid U, lenken also anscheinend die Reaktion auf den Seitenweg: Hyoscyamin → Alkaloid U.

Untersuchungen zur Identifizierung von Alkaloid U und V sind, in Zusammenarbeit mit FODOR, Budapest, im Gange.

Institut für Kulturpflanzenforschung der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin, Gatersleben, Krs. Aschersleben

A. ROMEIKE

Eingegangen am 23. November 1959

*) Für die Überlassung reinen 3,6-Dihydroxytropans danke ich Herrn Professor Dr. G. FODOR, Budapest, bestens.

[1]) ROMEIKE, A.: Flora [Jena] **143**, 67 (1956). — [2]) FODOR, G.: Abh. dtsch. Akad. Wiss., Kl. Chem. **1957**, 93; Tetrahedron **1**, 86 (1956). — [3]) FODOR, G., A. ROMEIKE, G. JANZSÓ u. I. KOCZOR: Tetrahedron Letters No. 7, 19 (1959). — [4]) EVANS, W.C., u. M. WELLENDORF: J. Chem. Soc. [London] **1959**, 1406.

Die Veränderung des Serumeiweißbildes von Kaninchen durch tiefe Temperaturen; Ausmaß der Streuung

Untersucht wurde der Einfluß einer Lagerung bei $-20°$ C (Dauer: 3 Wochen) auf das papierelektrophoretische Serumeiweißbild von gesunden Kaninchen ($n = 10$; Tiergewicht = 2500 g) unter statistischen Gesichtspunkten.

Die Fragestellung ging aus von Beobachtungen mit menschlichen Seren, wonach eine Aufbewahrung bei Zimmertemperatur[4]),[6]), nicht aber bei Luftabschluß[3]) eine Abnahme der α-Zacke bei gleichzeitiger Zunahme der γ-Fraktion bewirken soll. AUERSWALD und WENZL[1]) führten dies auf die methodische Streuung zurück. Kühlschranktemperaturen sollen in den ersten 8 Tagen keine Veränderung des menschlichen Serums verursachen[2]), während ein kurzfristiges Einfrieren (Einzelversuch) die γ-Zacke erhöhen soll[4]).

Versuchsdaten. Papierelektrophorese mit „Elphor H" (Bender & Hobein), Färbung mit Amidoschwarz 10 B, Veronalpuffer p_H 8,6, Whatmanpapier Nr. 1, Spannung 80 V, Auswertung mit Integrator. Das Kaninchenserum war hämolysefrei.

Tabelle. *Papierelektrophoretische Eiweißfraktionen von Kaninchenserum in % bei Untersuchung*

Tier-Nr.	Sofort nach der Serumgewinnung				Nach dreiwöchiger Lagerung bei $-20°$ C			
	Alb.	Proteinfraktionen			Alb.	Proteinfraktionen		
		α	β	γ		α	β	γ
1	55,1	14,4	14,4	16,1	54,0	11,8	13,5	20,7
2	57,5	12,8	14,6	15,1	59,0	9,0	13,9	18,1
3	61,3	16,6	10,5	11,6	55,6	15,5	13,5	15,4
4	52,8	7,1	23,4	16,7	45,5	10,3	22,5	21,7
5	54,2	14,6	10,8	20,4	54,8	12,6	12,9	19,7
6	55,2	17,0	13,9	13,9	51,5	10,8	18,5	19,2
7	62,6	9,9	9,9	17,6	46,6	13,9	11,2	28,4
8	57,8	10,7	14,8	16,7	38,2	10,9	14,2	36,7
9	55,4	13,9	15,7	15,0	43,3	12,6	13,6	30,5
10	52,5	18,2	11,8	17,5	45,3	12,9	11,6	30,0
$\bar{x}$	56,4	13,52	13,98	16,06	49,4	12,02	14,54	24,04
$\pm sd$	3,37	3,47	3,89	2,37	6,55	1,87	3,42	6,87
$\pm sd\%$	5,98	25,66	27,86	14,77	13,26	15,58	23,50	28,59
				t	3,043	1,203	0,342	3,468
				P	<0,01 (>0,001)	<0,3 (>0,2)	<0,8 (>0,7)	<0,01 (>0,001)

Aus der Tabelle ist zu entnehmen, daß die Lagerung normaler Kaninchenseren bei $-20°$ C zu einer statistisch beweisenden Abnahme der Albuminfraktion bei gleichzeitigem Anstieg der γ-Globulinfraktion führt. Das Ausmaß dieser Erscheinung ist bei den einzelnen Tieren recht unterschiedlich und kann deswegen nur statistisch erfaßt werden. Die Veränderungen der α- und β-Fraktionen sind nicht signifikant. Die Streuung der Einzeldaten innerhalb eines Kollektivs ist zum Teil erheblich [s. auch[5])] und nimmt besonders in der Albumin- und γ-Globulinfraktion durch die Lagerung zu.

Hygiene-Institut der Universität, Mainz (Direktor: Prof. Dr. H. KLIEWE)

G. GILLISSEN und H. B. GROENEVELD

Eingegangen am 27. November 1959

[1]) AUERSWALD, W., u. M. WENZL: Wien. klin. Wschr. **1950**, 775. — [2]) EWERBECK, H., in: Die quantitative Elektrophorese in der Medizin, hrsg. H. J. ANTWEILER. Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer 1957. — [3]) LANG, K., F. J. FEINEN u. H. D. CREMER: Klin. Wschr. **1951**, 217. — [4]) MOORE, D. H., J. B. ROBERTS, M. COSTELLO u. T. W. SCHONBERGER: J. Biol. Chem. **180**, 1147 (1949). — [5]) SCHEIFFARTH, F., u. G. BERG: Z. exp. Med. **119**, 550 (1952). — [6]) WATERSTRADT, K.: Ärztl. Forsch. **6**, 181 (1952).

Die Zeiterregbarkeit von A- und B-Fasern somatischer Warmblüternerven während der Wallerschen Degeneration

Im Rahmen von Untersuchungen über Struktur und Funktion peripherer Warmblüter-Nervenfasern im Frühstadium der Wallerschen Degeneration[1]) interessierte ein Vergleich des Verhaltens der Zeiterregbarkeit von A- und B-Fasern. In der Literatur fanden sich Hinweise auf eine Zunahme der Chronaxie in den A-Fasern[2–5]) ohne Berücksichtigung der Untergruppen und des Verhaltens der B-Fasern.

18 undegenerierte Saphenusnerven des Kaninchens wurden mit 13 gleichen Nerven verglichen, die nach ausgiebiger Quetschung 52 Std lang der Degeneration anheimgegeben waren. Nach Ablauf dieser Frist Exzision, Einbringen in eine mit Trennwänden versehene Plexiglaskammer, die auf 34° C gehaltene Locke-Lösung enthielt. Reizung über eine Hochfrequenzisolierschaltung, Ableitung über Differential-Wechselspannungsverstärker, Kathodenstrahloszillograph. Einzelheiten der Methode sind anderen Ortes publiziert[1]).

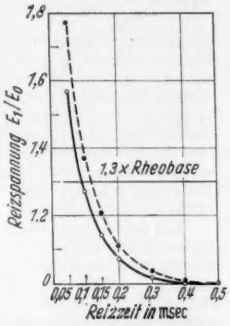


Fig. 1. Veränderung in der Reizzeitspannungskurve der Gruppe A_α 52 Std nach der Läsion. Kontrollnerven 917 Messungen, degenerierende Nerven 609 Messungen. Ausgezogene Kurven: Kontrollnerven. Gestrichelt: degenerierende Nerven

Mittels der Halbmaximalmethode wurden am degenerierten und undegenerierten Material die Reizzeitspannungskurve und die Nutzzeit bei 1,3facher Rheobase[1]) von A_α-, A_β- und B-Fasern bestimmt. Nach 52 Std Degeneration war in den Gruppen A_α und A_β eine deutliche Verminderung der Zeiterregbarkeit festzustellen, wie sich aus der Reizzeitspannungskurve ergibt (Fig. 1 und 2). Demgegenüber zeigte die Reizzeitspannungskurve der B-Fasern zu dieser Zeit kaum eine Veränderung; lediglich im unteren Spannungsbereich scheint sich eine leichte Abflachung der Kurve anzubahnen (Fig. 3). Die Veränderung der Werte der Nutzzeit bei 1,3facher Rheobase bestätigt die Feststellung, daß es in den Gruppen A_α und A_β früher als in der Gruppe B zu einer Verminderung der Zeiterregbarkeit kommt (Tabelle).

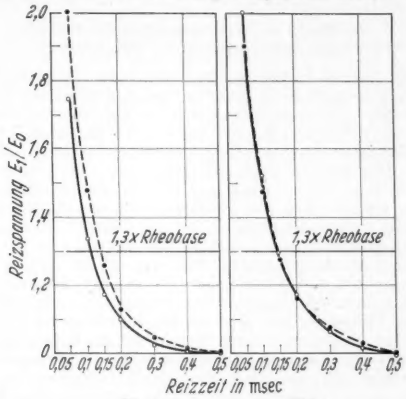


Fig. 2 Fig. 3

Fig. 2. Veränderungen in der Reizzeitspannungskurve der Gruppe A_β 52 Std nach der Lösion. Kontrollnerven 315 Messungen, degenerierende Nerven 224 Messungen. Bedeutung der Kurven wie Fig. 1

Fig. 3. Veränderungen in der Reizzeitspannungskurve der Gruppe B. Nach 52 Std geringgradige Abflachung der Hyperbel im unteren Spannungsbereich. Kontrollnerven 581 Messungen, degenerierende Nerven 490 Messungen. Bedeutung der Kurven wie Fig. 1

Diese Befunde stellen die Richtigkeit einer Annahme von ROSENBLUETH und DEMPSEY[5]) in Frage. Die Autoren hatten das A-Potential degenerierter motorischer Nerven untersucht und eine dabei gefundene Erhöhung der Reizschwelle auf das die Degeneration begleitende interstitielle Ödem und die damit verbundenen Nebenschlüsse bezogen. Jedoch sahen bereits

Tabelle. *Nutzzeit in µsec bei 1,3facher Rheobase in nichtdegenerierten und 52 Std degenerierten Saphenusnerven des Kaninchens* (n = Anzahl der Messungen)

	A_α	n	A_β	n	B	n
0 Std . .	89±2,04	132	104±2,7	39	146±3,5	111
52 Std . .	118±1,7	92	136±2,7	34	142±3,7	78

HEINBECKER, BISHOP und O'LEARY[6]) in ihrem allerdings kleinen Material degenerierter somatischer Nerven die Reizschwelle in den A-Fasern früher als in den B-Fasern erhöht. Unsere Befunde zeigen, daß auch im Zeitparameter Veränderungen in der Gruppe A früher als in der Gruppe B nachzuweisen sind. Die Fasergruppen werden also nicht gleichzeitig von der Änderung der Erregbarkeit betroffen, wie zu erwarten wäre, wenn es sich entsprechend den Vorstellungen von ROSENBLUETH und DEMPSEY[5]) lediglich um einen Kurzschlußeffekt handeln würde.

Mit der verwendeten Halbmaximalmethode kann im degenerierten Material stets nur das Verhalten der noch am besten erregbaren Fasern geprüft werden. Diese Mitteilung muß daher die Frage offenlassen, ob die gefundenen Werte des degenerierten Materials eine Veränderung der Faserqualitäten anzeigen oder ob sie lediglich darauf beruhen, daß die am leichtesten erregbaren Fasern bereits ihre Funktion eingestellt haben.

Mit Unterstützung der Deutschen Forschungsgemeinschaft.

Psychiatrische und Nervenklinik der Universität, Kiel (Direktor: Prof. Dr. G.E. STÖRRING)

HANS JOACHIM LEHMANN

Eingegangen am 16. Oktober 1959

[1]) LEHMANN, H.J.: Z. Zellforsch. (im Druck). — [2]) TITECA, J.: Arch. Int. Physiol. **41**, 1 (1935). — [3]) RICHTER, J.: Pflügers Arch. ges. Physiol. **237**, 319 (1936). — [4]) ERLANGER, J., u. G.M. SCHOEPFLE: Amer. J. Physiol. **147**, 550 (1946). — [5]) ROSENBLUETH, A., u. E.W. DEMPSEY: Amer. J. Physiol. **128**, 19 (1939). — [6]) HEINBECKER, P., H.G. BISHOP u. J.L. O'LEARY: Arch. Neurol. Psychiatry **27**, 1421 (1932).

Zur Chemie der Blutgruppensubstanzen M und N sowie deren Beziehung zum Influenzavirus

Die aus den Stromata der menschlichen Erythrozyten erhaltenen M- und N-Substanzen sind wasserlösliche Mucoide. Sie wurden 1956 von BARANOWSKI et al.[1]) durch Extraktion mit Phenol/Wasser bei 65° C nach WESTPHAL et al.[2]) isoliert. Die chemische Analyse ergab folgende Mittelwerte: Hexosen 10%, Hexosamine 6,5%, Fucose 1%, Sialinsäure 17%, Gesamt-N 7,5%[3]). BLIX[4]), KLENK[5]) und GOTTSCHALK[6]) haben gezeigt, daß die Sialinsäure in derartigen Mucoidmolekeln endständig eingebaut ist und daher durch Hydrolyse oder enzymatisch leicht abgespalten werden kann.

Die Vermutung lag nahe, daß sich auch bei den Gruppensubstanzen M und N die Sialinsäure in endständiger Position befindet und dadurch für deren serologische Spezifität eine gewisse Bedeutung hat. Um die Richtigkeit dieser Annahme zu prüfen, wurde in vorliegender Arbeit die Einwirkung von Influenzavirus auf diese Substanzen bei 37° C untersucht[7]). Ich habe festgestellt, daß Sialinsäure durch Influenzavirus abgespalten wird, wobei die serologische Aktivität der M- und N-Substanzen — bestimmt durch die Hemmung der Hämagglutination[1]) — vollständig verschwindet (Tabelle 1).

Die abgespaltene Sialinsäure ist eine niedermolekulare, dialysierbare Substanz, deren Anwesenheit im Dialysat nachgewiesen wurde: 1. Die Diphenylamin- und die direkte Ehrlich-Reaktion waren positiv. — 2. Der R_f-Wert des Spaltproduktes nach Papierchromatographie[8]) war identisch mit N-Acetylneuraminsäure. — 3. Erhitzen des Spaltproduktes (100°, alkalisches Milieu) lieferte Pyrrol-2-carbonsäure[9]), die spektrophotometrisch und papierchromatographisch nachgewiesen wurde. — 4. Die anodische Beweglichkeit bei der Papierelektrophorese des serologisch inaktivierten Materials, das nunmehr 50% der Sialinsäure des Ausgangsmaterials enthielt, war annähernd zweimal kleiner als diejenige des aktiven Materials in Acetatpuffer von p_H 5. Dieser Befund weist darauf hin, daß der niedrige isoelektrische Punkt der genuinen Blutgruppensubstanzen M und N mit ihrem hohen Gehalt an Sialinsäure im Zusammenhang steht.

Die maximale Menge der aus M- oder N-Gruppensubstanz abgespaltenen Sialinsäure betrug etwa 80%. Um diesen hohen Spaltungsgrad zu erhalten, war die Entfernung der Sialinsäure aus der Reaktionsmischung notwendig, da sich zeigte,

Tabelle 1. *Serologische Aktivität der M- und N-Substanz (nach Viruseinwirkung) bestimmt durch die Hemmung der Hämagglutination*

Substanzen bebrütet bei 37° C. 1. Kontrollen: ohne Influenzavirus; 2. mit Influenzavirus; 3. mit thermisch inaktiviertem Influenzavirus (erwärmt 10 min bei 70° C). +++ bis ± = positive Agglutination (keine Hemmung); — = keine Agglutination (vollständige Hemmung).

	M-Antiserum; Erythrocyten M					N-Antiserum; Erythrocyten N				
	M-Substanz mg/ml					N-Substanz mg/ml				
	10	2,5	0,625	0,312	0	10	2,5	0,625	0,312	0
1.	—	—	—	±	+++	—	—	—	±	+++
2.	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++
3.	—	—	—	+	+++	—	—	—	+	+++

daß das Spaltprodukt hemmend auf die weitere Spaltung wirkt.

Alle bislang untersuchten Mucoide, die durch Influenzavirus gespalten werden, fungieren gleichzeitig als Hemmsubstanzen der Influenzavirus-Hämagglutination. Tabelle 2 zeigt, daß auch die M- und N-Substanzen starke Hemmstoffe der Virushämagglutination darstellen [Methode nach TAMM und HORSFALL[10])].

Tabelle 2. *Hemmung der Influenzavirus-Hämagglutination durch die M- und N-Substanzen*

Präparat	Serologische Spezifität	Hemmwert pro 4 Agglutinationsdosen in γ	
		Indikatorvirus Lee	Indikatorvirus PR8
Szp.. . .	M	0,125 —0,0625	0,5 —0,25
Kul. . .	M	0,0625—0,0312	0,5 —0,25
Star. . .	M	0,125 —0,0625	1,0 —0,5
Dom. . .	N	0,125 —0,0625	0,25—0,125
Mat. . .	N	0,125 —0,0625	0,5 —0,25
Kaz. . .	N	0,125 —0,0625	0,25—0,125

Die abgebaute M- bzw. N-Substanz, welche während der Bebrütung mit Influenzavirus etwa 50% des anfänglichen Gehaltes an Sialinsäure verloren hat, zeigte 40- bis 60mal schwächere Hemmeigenschaften in bezug auf Virus Lee und praktisch keine Hemmeigenschaften für Virus PR8.

Die Einzelheiten dieser Arbeit sollen an anderer Stelle ausführlich beschrieben werden.

Herrn Professor Dr. T. BARANOWSKI danke ich herzlich für wertvolle Anregungen. Herrn Professor Dr. B. POPIELSKI, Frau Doz. ZOFIA SKURSKA und Frau Mgr. MARIA ŁOBODZIŃSKA vom Hirszfeld-Institut für Immunologie und Experimentelle Therapie danke ich für die Überlassung der M- und N-Antiseren und Influenzaviren. Auch bin ich Herrn Professor Dr. G. BLIX für die Überlassung der Standardprobe von N-Acetylneuraminsäure zu Dank verpflichtet.

Ludwik-Hirszfeld-Institut für Immunologie und Experimentelle Therapie, Biochemische Abteilung, Wrocław

ELZBIETA ROMANOWSKA

Eingegangen am 30. November 1959

[1]) BARANOWSKI, T., E. LISOWSKA u. E. ROMANOWSKA: Arch. Immunol. i Terapii Dośw. **4**, 45 (1956). — [2]) WESTPHAL, O., O. LÜDERITZ u. F. BISTER: Z. Naturforsch. **7b**, 148 (1952). — [3]) BARANOWSKI, T., E. LISOWSKA, A. MORAWIECKI, E. ROMANOWSKA u. K. STROŻECKA: Arch. Immunol. i Terapii Dośw. **7**, 15 (1959). — [4]) BLIX, G.: Hoppe-Seylers physiol. Chem. **240**, 43 (1936). — [5]) KLENK, E., u. H. FAILLARD: Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. 230 (1954). — [6]) GOTTSCHALK, A.: Nature [London] **167**, 845 (1951). — [7]) Siehe auch SPRINGER, G.F., u. N.I. ANSELL: Proc. Nat. Acad. Sci. **44**, 182 (1958). — [8]) SVENNERHOLM, E., u. L. SVENNERHOLM: Nature [London] **181**, 1154 (1958). — [9]) GOTTSCHALK, A.: Biochemic. J. **61**, 298 (1955). — [10]) TAMM, I., u. P.L. HORSFALL: J. exp. Medicine **95**, 71 (1952).

Zur Ultrastruktur des Urethan-Lungentumors der Maus

Lungentumoren von Mäusen des Stammes A wurden 4 Monate nach i.p.-Injektion von Äthylurethan elektronenmikroskopisch untersucht.

Der Tumor besteht aus dicht gelagerten, meist polyedrischen, teilweise kubischen oder zylindrischen Zellen. Wiederholt werden spaltförmige Restlumina von Alveolen beobachtet; die Oberflächen der begrenzenden Tumorzellen sind durch dichtstehende Mikrovilli gekennzeichnet. Die Zellkerne sind mäßig polymorph und zeigen oft mehr oder weniger grobe, zum Teil multiple Kernvakuolen, die nicht selten gemeinsam

mit sehr elektronendichten Kerneinschlüssen von 100 bis 500 mμ Durchmesser auftreten. Doppelkernige Zellen sind recht häufig, Mitosen selten. Fast alle Geschwulstzellen besitzen osmiophile Lamellenkörper, die gegenüber denen der normalen Alveolarepithelzelle oft stark vergröbert erscheinen. Da normalerweise nur in den Alveolarepithelzellen der Mäuselunge osmiophile Lamellenkörper vorkommen, spricht deren Auftreten in den Tumorzellen für eine alveologene Entstehung dieser Geschwulst. — Die Mitochondrien erscheinen gegenüber normalen Alveolarepithelien vermindert, bezüglich Größe und Innenstruktur aber nicht sicher verändert. — In allen untersuchten Urethantumoren finden sich sehr häufig fein gegliederte Cytoplasma-Einschlüsse, die Zellkerngröße erreichen können. Es handelt sich dabei um Aggregate kleiner, mäßig elektronendichter Partikeln von 16 bis 25 mμ Durchmesser, die in kleinen Grüppchen, zum Teil rosettenartig, angeordnet sind und in eine relativ homogene, wenig dichte Matrix eingelagert sind (Fig. 1). Die Matrix ist oft durch ein zartes Grenzhäutchen gegen das umgebende Grundcytoplasma abgegrenzt. Nicht selten sind die Einschlüsse von vakuolenartigen Aufhellungen des Cytoplasmas eingefaßt. Bei Kontrolltieren und im unveränderten Lungengewebe der tumortragenden Maus wurden derartige Einschlüsse bzw. Partikeln bisher nie gesehen. Zell-Organellen oder Stoffwechselprodukte von Alveolarepithelien oder von Tumorzellen sind unseres Wissens in dieser Form nicht beschrieben worden. Die Annahme eines zellfremden

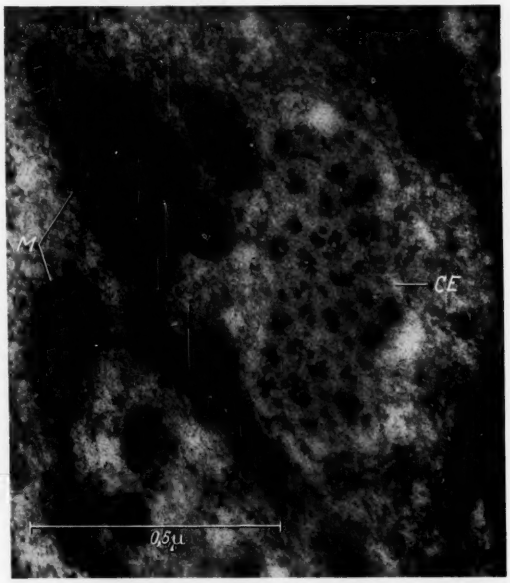


Fig. 1. Ausschnitt aus dem Cytoplasma einer Zelle des Urethan-Lungentumors mit virusähnlichen Cytoplasmaeinschlüssen

Agens, möglicherweise eines Virus, erscheint deshalb nicht unbegründet. Eine ausführliche Mitteilung ist für die Z. Krebsforsch. vorgesehen.

Pathologisches Institut der Universität, Münster i. Westf.
(*Direktor: Prof. Dr.* W. Giese)

Paul Klärner und Rotraud Gieseking

Eingegangen am 28. Oktober 1959

Eine einfache Methode zur mikroskopischen Beobachtung der Lysis von Bakterien durch Phagen

Die „klassische" Direktbeobachtung der Phagolyse macht eine spezielle Präparationstechnik erforderlich. Der mit einem

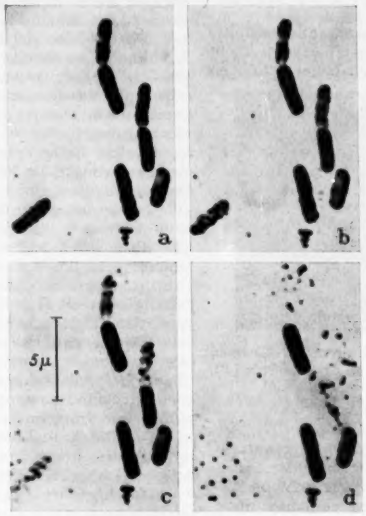


Fig. 1. Lysis von *Bac. megaterium NBG-2* unter dem Einfluß homologer Phagen[3]). Ölimmersion (Phasenkontrast). Aufnahmefrequenz 30 sec

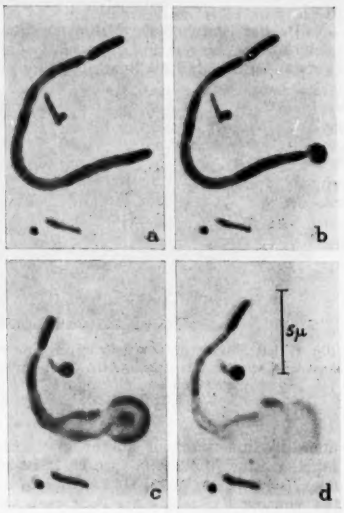


Fig. 2. Lysis von *E. coli* unter dem Einfluß von T 2. (Bedingungen wie Fig. 1)

geeigneten Agarfilm überzogene Objektträger wird mit phageninfizierten Zellen beimpft, auf dem heizbaren Objekttisch eines Mikroskops untergebracht und die Lysis der Bakterienzellen bei starker Vergrößerung verfolgt[1]). Das Prinzip der zu beschreibenden Methode beruht auf der mikroskopischen Beobachtung eines bestimmten „plaque"-Stadiums. Hierzu werden die für die Titerbestimmung einer Phagensuspension präparierten und mit Indikatorstamm sowie Phagen geeigneter Verdünnung beimpften Agarschichtplatten verwendet. Man wartet den Zeitpunkt ab, in dem die sich bildenden „plaques" gerade sichtbar werden. Dieser liegt z.B. bei *Bacillus megaterium* nach 7 bis 8stündiger Bebrütung bei 30° C. Die „plaques" erscheinen in diesem Stadium noch nicht durchsichtig, sondern heben sich nur schwach von dem übrigen Bakterienrasen ab. Mit einem geeigneten Mikrospatel — am zweckmäßigsten wurde ein am Ende breitgeklopfter Impfdraht befunden — wird aus der Weichagarschicht das „plaque" herausgehoben und dieses Würfelchen von etwa 1 mm Kantenlänge auf einen gewöhnlichen Glasobjektträger übertragen. Nach dem Auflegen eines Deckglases wird der Agarwürfel mit einem geeigneten Gegenstand breitgedrückt. Unmittelbar danach erfolgt die Beobachtung mit der Ölimmersion im Phasenkontrastmikroskop. Nach dem Aufsuchen einer geeigneten Stelle im Präparat lassen sich mühelos die „bursts" der Bakterienzellen verfolgen. Als Anhaltspunkt für eine sicher zu erwartende Lysis kann der auffallend starke Phasenkontrast der kurz vor der Auflösung stehenden Zellen herangezogen werden. Normalerweise dauert die Beobachtung mehrerer „bursts" nur wenige Minuten, so daß keine Vorkehrungen zur Verhinderung der Objektaustrocknung getroffen zu werden brauchen. Es kommt nicht zu einer gleichzeitigen Lysis aller im Gesichtsfeld befindlichen Zellen, da man mit dieser Methode verschiedene Infektionsstadien erfaßt. Diese einfache „plaque-Quetschmethode" ist ohne zusätzlichen Aufwand einzusetzen, vermittelt eindrucksvolle Bilder und läßt sich für Serienuntersuchungen verwenden (Fig. 1 und 2). Es wird versucht, ein modifiziertes Verfahren auch für die Ultramikrotomie zu entwickeln, da Größe und Konsistenz der Agarwürfelchen (0,5 bis 0,6% Agar) eine brauchbare Fixierung zu gewährleisten scheinen. Die Auffindung der verschiedensten Infektionsstadien ist hier wahrscheinlicher als bei der Verwendung von „plaque"-Rändern[3]).

Botanisches Institut der Ernst Moritz Arndt-Universität, Greifswald

F. Mach

Eingegangen am 26. Oktober 1959

[1]) Adams, M.H.: Bacteriophages. New York: Interscience Publishers, Inc. 1959. — [3]) Für die Überlassung dieses Indikator-

stammes und der Phagen bin ich Frau F. LUMPE, wissenschaftlichem Mitarbeiter am Botanischen Institut Greifswald, zu Dank verpflichtet. — [3]) MERCER, E. H.: Biochim. Biophys. Acta 34, 84 (1959).

Elektronenmikroskopische Analyse der Innenstruktur von Mikrosporidiensporen

Bei der Kleinheit der Mikrosporidiensporen (durchschnittliche Länge 3 bis 6 μ) und ihrer relativ dicken Hülle ist es kaum verwunderlich, daß die lichtmikroskopischen Untersuchungen

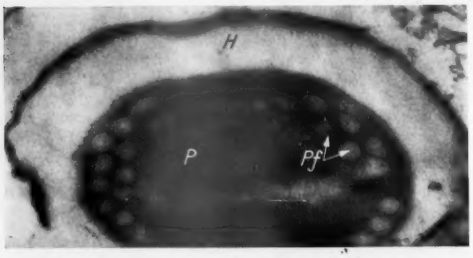


Fig. 1. Ultradünnschnitt schräg durch eine reife Spore von *Nosema locustae* CANNING mit Anschnitten des peripher im Sporoplasma (*P*) spiralig aufgerollten Polfadens (*Pf*); *H* Sporenhülle; EM, Abb.-Maßstab 28500:1 (Phot. A. HUGER)

über ihre Innenstruktur zu sehr unterschiedlichen Ergebnissen führten. Eine Reihe von Autoren (z. B. MERCIER 1908; STEMPELL 1909; KUDO 1920; GUYÉNOT und NAVILLE 1922) berichten von der Existenz einer Polkapsel, andere verneinen diese (z. B. SCHUBERG 1910; ZWÖLFER 1926; DISSANAIKE und CANNING 1957). Ein viel diskutiertes Organell ist der Polfaden. Während man ihm vielfach eine solide Struktur zuschrieb, glaubte GIBBS noch 1953, er sei hohl. Auch über seine Konstellation in der Spore liegen sehr divergierende Befunde

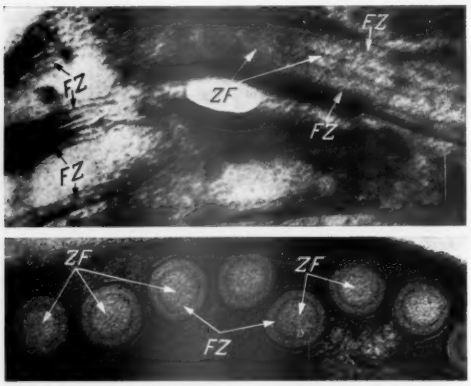


Fig. 2a u. b. Ultradünnschnitte durch Polfäden von *Nosema locustae* CANNING. a längs; Abb.-Maßstab 104500:1; b quer; Abb.-Maßstab 95000:1. *FZ* fibrillärer Zylinder; *ZF* Zentralfibrillen; EM (Phot. A. HUGER)

vor. Die nachstehenden elektronenmikroskopischen Untersuchungen sollen diese aktuellen Fragen einer Lösung näherbringen.

Material. Sporen von *Nosema locustae* CANNING im Fettkörper von *Locusta migratoria migratorioides* R. u. F.

Methode. Fixation in einem isotonischen OsO_4-$K_2Cr_2O_7$-Gemisch; Kontrastierung mit Phosphorwolframsäure (1%) und Uranylazetat (0,5%) in 70% Äthanol[1]); Einbettung in Methacrylat; Ultradünnschnitte bis 500 Å (Ultramikrotom Fernández-Morán); EM Siemens, Typ ÜM 100d, 80 kV.

Ergebnisse. Die ausgereiften Sporen sind von einer elektronenoptisch transparenten, ~380 mμ dicken Hülle umgeben, die außen von 4 bis 5 kontrastreichen Membranlagen begrenzt wird. Am vorderen Pol befindet sich ein präformierter Porus, durch den Polfaden und Planont austreten. Eine Polkapsel ist nicht vorhanden. Stets ist aber am vorderen Pol ein vakuolenartiger Einschluß ausgebildet, in dessen Bereich verschiedentlich lamellenartige Strukturen beobachtet wurden. Diese „Vakuole" unterscheidet sich durch die geringere Elektronendichte ihres Inhalts deutlich vom Protoplasten. Letzterer besteht aus einer fein granulierten, dicht gepackten Grundsubstanz, in die globuläre Körnchen und fädige Elemente eingelagert sind. Er wird von einer doppelten Membran umgeben, deren äußere Lage der Sporenhülle dicht anliegt. Die beiden Kerne liegen in der hinteren Sporenhälfte; ihr relativ kompakter Inhalt ist regional verdichtet.

Der Polfaden zieht, vom vorderen Pol ausgehend, durch die „Vakuole", beschreibt vielfach einige ungeordnete Windungen in der Sporenmitte und ist dann in regelmäßigen, *peripher* im Sporoplasma eingebetteten Spiralen aufgerollt (Fig. 1). Meist verlaufen diese mehr oder minder schräg zur Sporenlängsachse. Es wurden bis zu 18 Windungen gezählt. In keinem Falle konnte der Befund von DISSANAIKE und CANNING[2]) bestätigt werden, wonach der Polfaden im *zentralen* Sporenraum spiralig aufgerollt vom gürtelförmigen Sporoplasma umgeben wird.

Im Gegensatz zu den elektronenmikroskopischen Befunden von WEISER[3]) bei *Nosema laphygmae* wurde hier erstmalig die überraschende Beobachtung gemacht, daß der Polfadeninhalt nicht homogen ist, sondern neben einem Zylinder mit fibrillenartiger Strukturierung noch einen zentralen Fibrillenstrang aufweist (Fig. 2). Diese Polfadeninnenstrukturen sind auf Grund der geringen elektronenoptischen Dichteunterschiede zur strukturlosen Matrix nur schwierig darzustellen. Beobachtungen deuten darauf hin, daß ein dem bekannten Bauprinzip von Wimper- und Geißelapparaten ähnlicher Aufbau des Polfadens vorliegen könnte. Ein ausführlicher Bericht über diese Untersuchungen erscheint an anderer Stelle.

Die EM-Aufnahmen wurden durch das freundliche Entgegenkommen von Herrn Professor Dr. U. HOFMANN, Technische Hochschule, Darmstadt, ermöglicht.

Durchgeführt mit Unterstützung der Deutschen Forschungsgemeinschaft.

Biologische Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft, Institut für biologische Schädlingsbekämpfung, Darmstadt

ALOIS HUGER

Eingegangen am 19. November 1959

[1]) WOHLFARTH-BOTTERMANN, K. E.: Naturwiss. 44, 287 (1957). — [2]) DISSANAIKE, A. S., u. E. U. CANNING: Parasitology 47, 92 (1957). — [3]) WEISER, J.: J. Insect Path. 1, 52 (1959).

Unterschiedliche Schwankungen der Temperaturempfindlichkeit bei Lang- und Kurztagpflanzen (Versuche zur Blütenbildung)

Unter den Außenfaktoren, die die photoperiodische Blühreaktion von Lang- und Kurztagpflanzen in einem gegebenen Licht-Dunkelwechsel beeinflussen, ist die Temperatur am wichtigsten. Innerhalb bestimmter Grenzen kann sie sogar die entscheidende Rolle spielen. In allen Fällen aber kommt der während der täglichen Dunkelperiode herrschenden Temperatur eine größere Bedeutung zu als der Temperatur während der Lichtzeit[1]). Für die Analyse der in der Dunkelzeit ablaufenden Vorgänge und im Hinblick auf die vielfach nachgewiesenen Beziehungen der photoperiodischen Reaktionen zu der in den Pflanzen ablaufenden endogenen Tagesrhythmik[2]) ist die Frage von Wichtigkeit, ob sich die beiden photoperiodischen Typen ähnlich wie in der Lichtempfindlichkeit auch im Verlauf ihrer tagesperiodischen Schwankungen der Temperaturempfindlichkeit unterscheiden. Die Existenz solcher tagesperiodischen Reaktionsänderungen selbst ist schon mehrfach nachgewiesen worden[3]),[4]); methodisch ist das durch Abtasten mit kurzen Abschnitten hoher oder niedriger Temperatur zu verschiedenen Zeiten des Licht-Dunkelwechsels möglich. Aus der Fig. 1 gehen die Ergebnisse einiger Versuchsreihen mit der qualitativen Langtagpflanze *Hyoscyamus niger*, einjährige gelbe Rasse[5]), und mit der qualitativen Kurztagpflanze *Chenopodium amaranticolor*[5]) hervor. Beide Arten wurden bis zum Versuchsbeginn in nicht induktiven Tageslängen herangezogen. Die Blütenbildung ist in beiden Fällen in charakteristischer Weise von der Einwirkungszeit 3stündiger Abschnitte niedriger Temperatur (5° C ± 1°) während der täglichen Dunkelperiode eines 12:12 Std Licht-Dunkelwechsels (Normaltemperatur 20° C ± 0,5°) abhängig: So wird bei der Langtagpflanze *Hyoscyamus* die Zeit bis zum Schossen (Tage vom Versuchsbeginn bis zum Beginn des Schossens der Rosetten, der im allgemeinen mit der Ausgliederung der Blütenprimordien zusammenfällt) beträchtlich und in statistisch gesicherter Weise[6]) erhöht, wenn von der 6. bis 9. Std der Dunkelperiode 5° geboten werden. Die Auslösung der Blütenbildung wird in diesem Falle also stark verzögert, während die Einwirkung niedriger Temperatur zu Beginn (0. bis

3. Std) und am Ende der Dunkelzeit (9. bis 12. Std) im Vergleich zu der ständig bei 20° gehaltenen Kontrolle sogar eine leichte Förderung zur Folge hat. — Bei der Kurztagpflanze *Chenopodium* dagegen ist die Zahl der Tage vom Versuchsbeginn bis zum Sichtbarwerden der Infloreszenzanlagen bei einer Abkühlung auf 5° zu Beginn und am Ende der Dunkelperiode im Vergleich zur Kontrolle und zu den anderen Versuchsgruppen statistisch gesichert[6]) erhöht, die Blütenbildung also gehemmt, während 5° von der 6. bis 9. Std in diesem Falle unwirksam sind bzw. relativ fördernd wirken. Diese Ergebnisse äußern sich außer in den zeitlichen Unterschieden bis zu den ersten Anzeichen der Blütenbildung (Fig. 1) auch in der Anzahl der bis zur ersten Blüte gebildeten Laubblätter und in der Stärke des Blühgrades. Es liegt also eine echte Wirkung auf den Übergang vom vegetativen in den reproduktiven Zustand unter diesen Bedingungen vor und nicht etwa nur eine Entwicklungsbeschleunigung oder -verlangsamung allein.

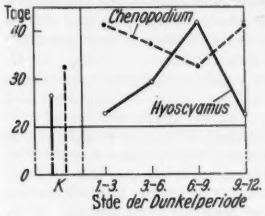


Fig. 1. Blütenbildung der LTP *Hyoscyamus niger* und der KTP *Chenopodium amaranticolor* im 12:12 Std Licht-Dunkelwechsel unter dem Einfluß zu verschiedenen Zeiten der Dunkelperiode gebotener niedriger Temperatur von 5° C. Normaltemperatur 20° C. — Ordinate: Zahl der Tage vom Versuchsbeginn bis zum Beginn des Schossens *(Hyosc.)* bzw. bis zum Sichtbarwerden der Infloreszenzanlagen *(Chenop.)*; angegeben sind die Mittelwerte von jeweils 9 *(Hyosc.)* bzw. 18 Pflanzen *(Chenop.)*. Abszisse: Einwirkungszeit der dreistündigen Abschnitte von 5° während der Dunkelperiode. — *K* Kontrolle ohne „Kälteunterbrechung"

Kurze Perioden hoher Temperatur (35°) haben auf die Blütenbildung der beiden Pflanzenarten die jeweils genau umgekehrte Wirkung: 35° C von der 6. bis 9. Std der Dunkelzeit geboten, wirkt bei *Hyoscyamus* am stärksten fördernd, bei *Chenopodium* dagegen hemmend. Diese zuletzt genannten Versuche ergänzen die entsprechenden Befunde bei den Kurztagpflanzen *Pharbitis nil*[3]) und *Kalanchoë blossfeldiana*[4b]).

Die beiden photoperiodischen Typen unterscheiden sich also hinsichtlich der Blütenbildung nicht nur in der Art der tagesperiodischen Schwankungen der Lichtempfindlichkeit, sondern auch im Verlauf der tagesperiodischen Änderungen des Reaktionsvermögens gegenüber extremen Temperaturen, wobei vergleichsweise hohe Temperatur im physiologischen Sinne wie Licht und niedrige Temperatur wie Dunkelheit wirkt.

Pflanzenphysiologisches Institut der Universität, Göttingen

B. Schwemmle

Eingegangen am 12. November 1959

[1]) Vgl. hierzu Melchers, G., u. A. Lang: Biol. Zbl. **67**, 105 (1948) und die dort zit. Literatur. — [2]) Bünning, E.: Die physiologische Uhr. Berlin-Göttingen-Heidelberg 1958. — [3]) Nakayama, S.: Bull. Soc. Plant Ecol. [Jap.] **3**, 95 (1953). — [4]) Schwemmle, B.: a) Planta **43**, 98 (1953); b) Naturwiss. **44**, 356 (1957). — [5]) Herkunft Max-Planck-Institut für Biologie, Tübingen. — [6]) Koller, S.: Graphische Tafeln zur Beurteilung statistischer Zahlen. Darmstadt: Steinkopff 1953. — [7]) Vgl. hierzu auch De Zeeuw, D.: Nature [London] **180**, 558 (1957).

Tagesperiodische Änderungen des Temperatur-Reaktionsvermögens bei Keimpflanzen

In einer früheren Arbeit[1]) sind bei Keimpflanzen durch Abtasten mit kurzen Perioden extremer Temperaturen zu verschiedenen Zeiten des täglichen Licht-Dunkelwechsels tagesperiodische Änderungen des Reaktionsvermögens auf niedrige und hohe Temperaturen hinsichtlich der Stoffwechselleistungen nachgewiesen worden, die zu den schon von der Keimung an[2]) in den Pflanzen ablaufenden endogen-tagesperiodischen Vorgängen[3]) in Beziehung gebracht werden können. Bessere Hinweise hierfür sind aber erst in Versuchen mit länger dauernden Zyklen zu erwarten, in denen im bejahenden Falle die Zeitabschnitte stärkster Förderung bzw. Hemmung der untersuchten Prozesse in etwa 24stündigen Abständen aufeinanderfolgen müssen[4]). Dies ist in 48- und (wegen des starken Etiolements weniger stark ausgeprägt) in 72 Std-Zyklen auch der Fall. Als Beispiel für das Ergebnis dieser Versuchsreihen ist in der Fig. 1 der Einfluß 4stündiger Abschnitte hoher Temperatur (30° ± 1°C), die zu verschiedenen Zeiten der Dunkelperiode von 8:40 Std Licht-Dunkelwechseln (= 48 Std-Zyklus) geboten wurden, auf die Ausbildung der grünen Blattfarbstoffe in den Keim- und ersten Folgeblättern der Keimlinge von 6 Pflanzenarten zusammengefaßt. Die Normaltemperatur war in allen Fällen 15° ± 1° C, die Versuchsdauer betrug je nach Versuchsobjekt 4 bis 8 Zyklen (also 8 bis 16 Tage) von der Keimung an. Eingezeichnet sind, nach den Keimlingen von Lang- und Kurztagpflanzen (LTP bzw. KTP) aus den unten erörterten Gründen getrennt, die Mittelwertskurven von 8 Versuchen mit Langtagpflanzen (*Brassica nigra* — 5 Versuche; *Lactuca sativa* — 2; *Hyoscyamus niger* — 1) und von 6 Versuchen mit Kurztagpflanzen (*Perilla ocymoides* — 3; *Amaranthus caudatus* — 2; *Chenopodium amaranticolor* — 1). Die relativen Chlorophyllwerte wurden nach quantitativer Extraktion mit 90%igem Methanol aus der sofort nach Versuchsende gefriergetrockneten Blattsubstanz bei 665 mμ (Elko II der Firma Zeiss) photometriert, die Extinktionswerte auf die gleiche Pflanzenzahl bezogen und in Prozenten der Werte der Kontrollgruppen, die keine „Wärmeunterbrechung" erhielten,

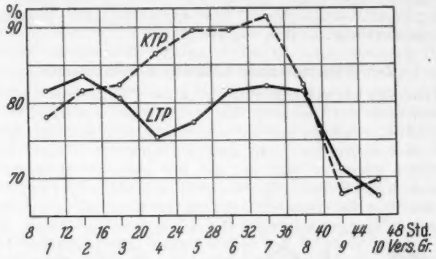


Fig. 1. Chlorophyllbildung der Keimpflanzen von 3 Langtag- (LTP) und 3 Kurztagarten (KTP) im 8:40 Std Licht-Dunkelwechsel unter dem Einfluß zu verschiedenen Zeiten der Dunkelperiode gebotener 4stündiger Abschnitte hoher Temperatur von 30° C. Normaltemperatur 15°. — Ordinate: Relativer Chlorophyllgehalt/Pflanzenzahl in Prozenten der Kontrollgruppen, die ohne „Wärmeunterbrechung" blieben. Abszisse: Stunden nach Lichtbeginn und Nummer der Versuchsgruppen. — Angegeben sind die Mittelwerte von 8 (LTP) bzw. 6 Versuchsreihen (KTP). Der Mittelwert für die betreffende Versuchsgruppe liegt jeweils in der Mitte des Zeitabschnittes, in dem sie hohe Temperatur erhielt

angegeben. Jeder einzelne Versuch umfaßte neben der Kontrolle 10 Versuchsgruppen mit durchschnittlich mehr als 100 Keimlingen je Gruppe.

Die Kurven zeigen deutlich den von der Einwirkungszeit abhängigen quantitativ unterschiedlichen Einfluß der Perioden hoher Temperatur auf die Chlorophyllbildung junger Keimpflanzen; sie erweitern damit die früheren Befunde der 24 Std-Zyklen[1]). Nach dem Verlauf der 14 Einzelkurven lassen sich die bisher untersuchten 6 Arten in 2 Gruppen zusammenfassen, die bemerkenswerterweise mit der Verteilung der beiden photoperiodischen Blüh-Reaktionstypen übereinstimmen: Bei den Keimpflanzen der LTP *Brassica*, *Lactuca* und *Hyoscyamus* sind immer 2 Maxima des Chlorophyllgehaltes zu Beginn der Dunkelperiode und etwa 24 Std später zu beobachten, die durch einen Zeitabschnitt getrennt sind, in dem — verglichen mit den Kontrollwerten (= 100% in der Fig. 1) — die hemmende Wirkung der hohen Temperatur stärker ist; diesem Minimum folgt seinerseits etwa 24 Std später ein zweites am Ende der Dunkelzeit. Bei den KTP *Perilla*, *Amaranthus* und *Chenopodium* tritt dagegen nur *eine* Zone relativer Förderung in der Mitte der 40stündigen Dunkelperiode auf, die zwischen den beiden Minima zu Beginn und am Ende der Dunkelzeit liegt. Vor allem in der ersten Hälfte der Dunkelzeit unterscheidet sich also die Reaktionsfähigkeit der beiden Typen unter diesen Bedingungen.

Durch Abtasten mit Abschnitten *niedriger* Temperatur (5°) während einer Normaltemperatur von 20° wurde in beiden Fällen der Kurvenverlauf „umgedreht", d.h., an die Stelle relativer Förderung im Wärmeversuch trat dann eine Hemmung und umgekehrt, wobei unter diesen Versuchsbedingungen alle Versuchsgruppen höhere Chlorophyllwerte aufwiesen als die Kontrollen. — Die Schwankungen der Trockengewichte entsprachen im ganzen denen der Farbstoffbildung.

Die Befunde lassen sich am zwanglosesten auf der Basis der hauptsächlich durch den Beginn der Lichtperioden einregulierten endogen-tagesperiodischen Zustandsänderungen[3]) in den Pflanzen erklären, die zu einem Alternieren der Reaktionsfähigkeit gegenüber hohen und niedrigen Temperaturen

führen, die sich dann ihrerseits in einer stärkeren oder schwächeren Förderung der Stoffwechselvorgänge zeigen müssen. Der Vergleich mit den Ergebnissen, die bei den Keimpflanzen der gleichen Arten hinsichtlich der endogen-tagesperiodischen *Licht*empfindlichkeits-Schwankungen und ihrer Wirkung auf Substanzproduktion und Chlorophyllbildung *keine* Unterschiede zwischen LTP und KTP ergeben haben[5]), zeigt, daß die periodischen Änderungen der Temperaturempfindlichkeit und jene der Lichtempfindlichkeit nicht in allen Fällen parallel verlaufen. — Die ausführliche Mitteilung unserer Ergebnisse erfolgt an anderer Stelle.

Pflanzenphysiologisches Institut der Universität, Göttingen

B. Schwemmle und Karin Meyer

Eingegangen am 12. November 1959

[1]) Schwemmle, B.: Planta 43, 98 (1953). — [2]) Zain ul Abidin: Z. Bot. 44, 207 (1956). — [3]) Bünning, E.: Die physiologische Uhr. Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer 1958. — [4]) Claes, H., u. A. Lang: Z. Naturforsch. 2b, 56 (1947). — [5]) Clauss, H.: Z. Bot. 42, 215 (1954). — Rau, W.: Z. Bot. 42, 305 (1954). — Clauss, H., u. B. Schwemmle: Z. Bot. 47, 226 (1959).

Zur Wasseraufnahme keimender Koniferensamen

Gessner verweist im Handbuch der Pflanzenphysiologie[1]) auf Scheibe, der berichtet, daß Haferkörner nur dann Wasser aufnehmen, wenn sie mit der Embryospitze in feuchten Quarzsand gesteckt werden, nicht aber in umgekehrter Lage. Zweck folgender Versuche war es, mit der gleichen Methode wie Scheibe[2]) das Keimverhalten von Koniferensaatgut zu prüfen. Um den Weg des Wassers zu Beginn der Keimung zu verfolgen, wurde das Saatgut folgender Holzarten dazu verwendet: Picea abies (L.) Karsten, Pinus silvestris L., Pinus nigra Arnold und Larix decidua Mill.

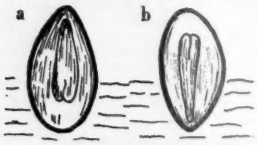


Fig. 1. Einlegen der Samen in das Keimmedium. Erklärung im Text

Die Samen kamen einmal mit der Hälfte, die die Anlagen der Kotyledonen des Embryos birgt (Fig. 1a), in bis zur Wassersättigung angefeuchteten Quarzsand (Korngröße des Sandes $< 0{,}5$ mm). Das andere Mal wurde das Saatgut mit dem Teil der Radikulaanlage in das Keimmedium gebracht (Fig. 1b). Pro Versuch wurden 4×50 Samen angesetzt. — Die Keimergebnisse waren folgende:

Holzart		Gekeimt (%)	Nicht gekeimt (%)				Vers.-dauer Tage
				davon waren			
				frisch	faul	hohl	
Picea abies	a	79	21	2	19	—	43
	b	—	100	6	91	3	
Larix decidua	a	42,5	57,5	—	—	—	45
	b	18,5	81,5	—	—	—	
Pinus silvestris	a	29	71	24	45	2	52
	b	18	82	11	67	4	
Pinus nigra	a	46	54	32	15	7	42
	b	30	70	30	27	13	

Die Ergebnisse zeigen, daß die Samen besser keimten, wenn das Kotyledonarende sich im Keimmedium befand. Die Differenzen zwischen a und b sind bei Picea und Larix signifikant. Bei Pinus silvestris und Pinus nigra ist das nicht der Fall.

Da bei Fichte der Unterschied der Keimergebnisse zwischen a und b am größten war, wird in weiteren Versuchen der Ursache dieses verschiedenen Keimverhaltens nachgegangen.

Forstbotanisches Institut der Fakultät für Forstwirtschaft, Tharandt

W. Zentsch

Eingegangen am 24. November 1959

[1]) Gessner, F.: In Handbuch der Pflanzenphysiologie, Bd. III, S. 915. Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer 1956. — [2]) Scheibe, A.: Fortschr. Landwirtsch. 5, 386 (1930).

Regulation of "Fiddlehead" Uncoiling in Ferns

The physiology of fern leaf development has been little studied until recently[1–5]). Experiments reported below deal with one aspect of this development, the uncoiling and expansion of the tightly coiled young leaves (croziers).

In one series of experiments, the apex and all the pinnae were carefully excised from the rachis (midrib) of young, tightly coiled fern fronds. Eighty-seven leaves comprising eleven taxonomically diverse genera (including *Dryopteris, Davallia, Cibotium, Alsophila, Polystichum, Anemia, Tectoria, Blechnum, Dennstaedtia, Pteris* and *Scolopendrium*) were experimentally treated. At first some elongation took place immediately below the crozier, and some crozier uncoiling continued. The duration of these processes varied with the species, but in all cases growth decreased, and ceased within a few days. Seemingly some substance produced by the pinnae was necessary for the uncoiling of the rachis, and for its subsequent elongation. Growth decreased presumably as the reserves of this pinnae-produced substance became depleted.

While auxin has been shown to be present in whole fern leaves[1]),[5]), no diffusible auxin could be obtained from rachises of *Osmunda cinnamomea* 24 hours after removal of all laminar tissue[5]). These facts and the observations reported above suggest that the removed pinnae were a source of auxin required for uncoiling and elongation of the rachis.

Thus, in a second series of experiments auxin in lanolin paste [10·0, 1·0, 0·1 mg IAA*) per gram of lanolin] was applied to young, de-pinnate, tightly coiled fronds of two fern species, *Alsophila australis* and *Cibotium schiedei*. The paste was applied at the points where each pinnae was excised, although application was not restricted to the cut surface. The treated rachises showed distinct uncoiling and elongation as compared to controls treated with pure lanolin.

Comparison of growth rates based on detailed daily measurements provided an effective means of determining which concentration of auxin best substituted for the pinnae of intact leaves. The highest concentration resulted in abnormal and rapid uncoiling and in limited elongation of the rachis. Approximately normal rates of elongation and uncoiling generally occurred upon application of 1·0 mg IAA per gram of lanolin, while 0·1 mg IAA per gram of lanolin resulted in less than normal growth. Evidently the optimum lies between 0·1 to 1·0 mg IAA per gram lanolin. (It should be pointed out that these results eliminate the possibility that cessation of growth in de-pinnate leaves was a consequence of injury.)

Another method for determining the optimal concentration of applied auxin necessary for the elongation process was suggested by the observation that removal of pinnae from only one side of the rachis (the other side being left intact) resulted in striking curvature of the rachis in the plane of the mature frond. On the assumption that greater growth of the intact side of the frond occurred as a consequence of stimulation by endogenous auxin produced by the remaining pinnae, auxin was applied unilaterally to the de-pinnate side of leaves of *Blechnum gibbum*.

Preliminary results indicate that 10 mg IAA per gram of lanolin damages the frond and impairs elongation and normal uncoiling. 1·0 mg IAA per gram of lanolin results in too great negative curvature (i.e., away from the applied auxin). Optimal concentration again seems to be between 0·1 to 1·0 mg IAA per gram of lanolin.

Briggs and Steeves[4]) report that cell size in the mature rachis of *Osmunda cinnamomea* is five to eight times greater than that in the dormant crozier. The experimental results presented above and the well known role of auxin in cell elongation lead to the belief that rachis elongation is dependent upon, and in large part regulated by, the continued production of auxin by the pinnae.

Steeves and Briggs[3]) demonstrated that in *O. cinnamomea* the ground tissue of the abaxial side of the leaf primordia contained more cells than did the adaxial side. Since cell size of the ground tissue is uniform throughout the mature rachis[4]), compensatory cell division must take place in the adaxial side of the crozier as part of the uncoiling process. The experiments reported in this paper clearly implicate auxin in the crozier uncoiling process as well as in rachis elongation. Although auxin has also been claimed to stimulate cell division[6]), its specific role, direct or indirect, in crozier uncoiling requires further investigation.

A more detailed paper dealing with the subject will be published elsewhere.

The Rockefeller Institute, New York

Bruce R. Voeller

Eingegangen am 27. November 1959

*) IAA = indole-3-acetic acid.

[1]) Wetmore, R. H., and C. Pratt: Amer. J. Bot. 36, 806 (1949). — [2]) Briggs, W. R., G. Morel, T. A. Steeves, I. M. Sussex

and R.H. WETMORE: Plant Physiol. 30, 143 (1955). — [3]) STEEVES, T.A., and N.R. BRIGGS: Phytomorphology 8, 60 (1958). — [4]) BRIGGS, N.R., and T.A. STEEVES: Phytomorphology 8, 234 (1958). — [5]) BRIGGS, N.R., T.A. STEEVES, I.M. SUSSEX and R.H. WETMORE: Plant Physiol. 30, 148 (1955). — [6]) SNOW, R.: Nature [London] 135, 876 (1935).

Trennung von Schoßvorgang und Blütenanlage bei Glatthafer Arrhenatherum elatius (L.) J. et Pr.

Unter Freilandbedingungen beginnt das Schossen bei Glatthafer im April, und die Blütenstände erscheinen Anfang Mai bis Anfang Juni. Die Blütentriebe werden im Herbst des Vorjahres angelegt, ihre Vegetationspunkte beginnen sich von Mitte Februar bis Mitte März zu Blütenständen zu differenzieren[1]). Während des Sommers setzt sich das Schossen weiterer Triebe fort. Zum Unterschied zu den normalen Blütentrieben des Frühjahres bildet die überwiegende Zahl dieser Sommerschoßhalme keine normalen Blütenstände, sondern nur immer weitere Blätter aus. Im Extremfall bleiben die Vegetationspunkte bis zum Absterben völlig vegetativ; in anderen Fällen werden nach einer größeren Blattzahl kleine rudimentäre Blütenstände (manchmal nur ein einzelnes Ährchen) ausdifferenziert, deren Ährchen sich normal entwickeln können oder die gar nicht aus der Blattscheide heraustreten und dort verkümmern. An der Basis solcher rudimentärer Infloreszenzen findet sich dann häufig eine Seitenknospe, die das vegetative Wachstum fortsetzen kann, wodurch es zu verzweigten Schoßhalmen kommt. Neben der höheren Blattzahl unterscheiden sich diese sterilen oder gehemmt fertilen Schoßhalme von normalen Blütenhalmen dadurch, daß ihre Internodien nach etwas stärkerer Verlängerung vom zweiten und maximaler Länge von etwa 10 cm zum dritten oder vierten Internodium allmählich immer kürzer werden (Tabelle). Bei normalen Blütenhalmen nimmt die Verlängerung der Internodien dagegen kräftiger zu, wobei das Internodium zwischen dem letzten Blattknoten und dem ersten Blütenstandsknoten häufig 50 cm und mehr erreicht.

Tabelle. *Internodienlänge in cm von Schoß- und Blütenhalmen* (Mittelwerte aus zahlreichen Messungen)

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.
	Internodium									
Schoßhalme										
(9 verl. Intern.) . .	2	8	10	9	8	7	5	5	2	
(10 verl. Intern.) .	3	9	9	10	8	7	6	5	5	3
Blütenhalme[a])	5	11	17	58 bis Blütenstand						
Blütenhalme[b]) . . .	4	9	14	22	49 bis Blütenstand					

a) 4, b) 5 verlängerte Internodien bis Blütenstand.

In Untersuchungen über die Abhängigkeit der Blütenbildung des Glatthafers von Temperatur und Tageslänge konnte festgestellt werden, daß das Schossen dieser Art allein durch Langtag ausgelöst wird, unabhängig von der Temperatur (5 bis 15° und 15 bis 25° C) und davon, ob Blühinduktion stattgefunden hatte oder ob Blütenanlagen vorhanden waren oder nicht. Bei Überführung aus Langtag- in Kurztagbedingungen (10 Std) wurde das Schossen schon verlängerter Triebe gehemmt, und es setzte nach einigen verlängerten Internodien erneute Seitentriebbildung ein.

Zur Entwicklung von Blütenhalmen im Dauerlangtag war die Einwirkung niedriger Temperatur (5 bis 15° C) notwendig, wobei eine Vorbehandlung mit niedrigen Temperaturen und kurzen Tagen (10 Std) diesen Prozeß am stärksten beschleunigte. Kurze Tage mit hohen Temperaturen (15 bis 25° C) vor der Einwirkung von Langtag und niedriger Temperatur waren auch wirksam, jedoch erfolgte die Blütenanlage später als nach Vorbehandlung mit Kurztag und niedriger Temperatur, aber früher als bei ausschließlichem Dauerlangtag und niedriger Temperatur. Bei der letzten Behandlungsart wurden zunächst nur sterile Schoßhalme ausgebildet, während in jüngeren Schoßhalmen rudimentäre Infloreszenzen zunehmender Größe bis zu normalen Blütenanlagen gefunden wurden. Blütenanlage erfolgte auch in für das Schossen nicht wirksamer Tageslänge (10 Std), wobei Infloreszenzanlagen mit einer hohen Zahl von Blütenstandsstufen entstanden.

Entgegen der bestehenden Meinung, die auf der Blühfreudigkeit des Glatthafers bei Frühjahrsaussaat beruht, kann für die Blütenanlage dieser Art also ein echtes Vernalisationsbedürfnis festgestellt werden, wobei es, nach weiteren Untersuchungen zu schließen, anscheinend genügt, wenn selbst bei hohen Tagestemperaturen Nachttemperaturen von 10° C erreicht werden. Die Vernalisation wird durch kurze Tage verstärkt, Blütenhalme werden aber nur im Langtag entwickelt. Da nach einer Behandlungsdauer von 40 Tagen mit niedriger Temperatur und Kurztag Blütenbildung nur bei niedriger, nicht aber bei hoher Temperatur im Dauerlangtag erfolgte, ist es noch unsicher, ob die Behandlungsdauer zur Erzielung eines stabilen Vernalisationsproduktes nur zu kurz war, so daß es unter hohen Temperaturen zur Devernalisation kommen konnte, oder ob bei Glatthafer ähnlich wie bei Rosenkohl[2]) kein stabiles Vernalisationsprodukt existiert, so daß niedrige Temperatur bis zur tatsächlichen Blütenanlage notwendig ist. Während im Langtag unter hohen Temperaturen nur sterile Schoßhalme entstehen, kann durch Einwirkung niedriger Temperatur während des Schossens noch Blütenanlage ausgelöst werden, wodurch die Bildung rudimentärer Infloreszenzen der verschiedensten Ausprägung zu erklären wäre.

Blütenanlagen und Schoßvorgang können bei Glatthafer also infolge unterschiedlicher Temperatur- und Tageslängenabhängigkeit dieser beiden Prozesse getrennt werden.

Bei einer Reihe anderer ausdauernder Gräser wie Agropyrum repens, Bromus erectus, Holcus mollis, Phalaris arundinacea und Phragmites communis ist ebenfalls die Bildung steriler Sommerschoßhalme zu beobachten, so daß ähnliche Zusammenhänge vermutet werden können. Für Phleum pratense sind solche von COOPER[3]) auch in Abhängigkeit von Langtag und hoher Temperatur beschrieben worden.

Institut für Grünlandwirtschaft und Futterbau der Universität, Gießen

D. BOMMER

Eingegangen am 5. November 1959

[1]) BOMMER, D.: Z. Acker- u. Pflanzenbau 109, 95 (1959). — [2]) STOKES, P., u. K. VERKEERK: Meded. Landbouwhoogesch. Wageningen 50, 141 (1951). — [3]) COOPER, J.P.: J. Brit. Grassld. Soc. 13, 81 (1958).

Besprechungen

Hartmann, Max: Die philosophischen Grundlagen der Naturwissenschaften. Erkenntnistheorie und Methodologie. Stuttgart: Gustav Fischer 1959. XV, 183 S. u. 4 Abb. Gr.-8°. Gzl. DM 19.—.

Im hohen Alter von 83 Jahren hat MAX HARTMANN die zweite Auflage seiner „Philosophischen Grundlagen der Naturwissenschaften" herausgebracht. Wie gerne möchte man die Worte: im gesegneten Alter hinzufügen; indessen hat es ihm schweren Tribut auferlegt. Um so mehr ist seine nie erlöschende Tatkraft der Bewunderung würdig, und ihm selbst wird es Genugtuung bereiten, daß sein philosophisches Hauptwerk eine neue Auflage erforderte. Nicht nur in diesem Buche, sondern auch in zahlreichen Einzelabhandlungen hat HARTMANN zu echter philosophischer Besinnung auf den erkenntnistheoretischen und methodologischen Urgrund der Naturwissenschaften aufgerufen. Sein Leitbild der Erkenntnistheorie war die „Metaphysik der Erkenntnis" NICOLAI HARTMANNS, dem das Werk „in Verehrung und Dankbarkeit" gewidmet ist, und wenn er — um aus dem Vorwort zur 1. Auflage zu zitieren — hoffte und wünschte, daß sie vielen Naturwissenschaftlern gleich ihm dazu verhelfen möge, Klarheit über die Grundlagen ihrer Wissenschaften zu gewinnen und dadurch ihrer eigenen wissenschaftlichen Forschertätigkeit zum Vorteil und Nutzen gereichen möge, so weiß er nun, daß seine Hoffnung nicht vergeblich war. Sein Werk hat so viel Anklang gefunden, weil es von einem Manne geschrieben ist, der Naturforscher und Philosoph zugleich ist, ein seltenes Ereignis in heutiger Zeit.

Über Inhalt und Einteilung der 1. Auflage des Werkes ist in dieser Zeitschrift von BÜNNING berichtet worden [Naturwiss. 36, 382 (1949)]. In die 2. Auflage sind nur einige Verbesserungen und zwei neue Kapitel eingefügt worden. Das

erste ist Kapitel 29, in dem das Konvergenzprinzip BAVINKs als relatives Wahrheitskriterium aus überwiegend aposteriorischer Erkenntnis behandelt wird. So kann man z.B. die Loschmidtsche Zahl aus den verschiedensten Phänomenen ableiten und damit bestätigen, daß dem zunächst indirekt erschlossenen Begriff des Atoms und Moleküls eine objektive Realität zukommt. In dem zweiten dieser neuen Kapitel (Kapitel 33) sind Bemerkungen zur Kategorienlehre eingefügt worden, und zwar hauptsächlich auf Grund des letzten Werkes „Philosophie der Natur" von NICOLAI HARTMANN. Dagegen muß nach Ansicht des Verfassers die geplante ausführliche Behandlung der Kategorienlehre im Hinblick auf die neue Weltformel HEISENBERGs zunächst verschoben werden. Auch von dem Plane, den ersten Hauptteil „Theorie der Naturerkenntnis" völlig neu zu schreiben, hat HARTMANN Abstand genommen, in der Überzeugung, daß er nicht in anderer Fassung gebracht werden könne.

Möge das Werk immer mehr Leser finden in einer Zeit, die so viele Naturforscher hat vergessen lassen, daß der Strom ihrer Fachwissenschaft seine Quelle nicht in dieser selbst hat.

J. HÄMMERLING (Wilhelmshaven)

Handbuch der Physik. Encyclopedia of Physics. Hrsg. von S. FLÜGGE. Bd. 3/Teil 2: Prinzipien der Thermodynamik und Statistik. Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer 1959. VII, 678 S. u. 25 Fig. Gr.-8°. Gzl. DM 160.—.

Der vorliegende Band III/2 des Handbuches der Physik behandelt in fünf Artikeln, von denen drei deutsch und zwei englisch geschrieben sind, die Grundlagen der Thermodynamik und Statistischen Mechanik.

Der erste Aufsatz mit dem Titel „Thermodynamics, Classical and Statistical" stammt von E. A. GUGGENHEIM. Er lehnt sich im ersten Teil, der die klassische Thermodynamik zum Gegenstand hat, eng an das bekannte Buch des Verfassers („Thermodynamics") an und folgt im zweiten Teil, der einen kurzen Abriß der Statistischen Mechanik beinhaltet, weitgehend, besonders anfänglich, der Monographie „The Principles of Statistical Mechanics" von TOLMAN. Wie bei einem Autor wie GUGGENHEIM von vornherein zu erwarten, ist der Text klar, flüssig und prägnant. Der Aufsatz ist leichter verständlich als die folgenden Artikel, was teils an der didaktisch guten Darstellungsweise, teils aber auch am Inhalt liegt: Die schwierigen Probleme der Grundlegung und Axiomatisierung sind den nachfolgenden Aufsätzen überlassen worden, und darüber hinaus werden manche Ableitungen in stark vereinfachter Form gebracht. Trotzdem sind die Endformeln und Endresultate fast alle korrekt. Zu den wenigen Ausnahmen gehören: die Beweisführung auf S. 22 und 23, die dem Leser nahelegt, der Nernstsche Wärmesatz und der Satz von der Unerreichbarkeit des absoluten Nullpunktes seien einander äquivalent, was nicht zutrifft (die Situation ist viel komplizierter), und die Behauptung auf S. 43, bei einem binären flüssigen System sei vollständige Mischbarkeit im Zustandsgebiet zwischen zwei kritischen Entmischungstemperaturen unbekannt (ein solches Verhalten ist tatsächlich seit 1909 bekannt; Beispiel: Benzol—Schwefel). Der Guggenheimsche Artikel schließt mit historischen Notizen, die sehr interessant sind, zumal Originalzitate angeführt werden.

Der zweite Aufsatz, in dem G. FALK und H. JUNG die „Axiomatik der Thermodynamik" behandeln, ist ein Originalbeitrag. Der Artikel geht über CARATHÉODORYS berühmte Arbeit hinaus und ist ein gut durchdachter, moderner Beitrag zur Axiomatisierung der klassichen Thermodynamik, der naturgemäß einige Anforderungen an die mathematischen Kenntnisse des Lesers stellt. Der Leser fragt sich aber, wie die Axiomensysteme von FALK und JUNG aussehen müßten, wenn sie außer der klassischen Thermodynamik auch die Thermodynamik der irreversiblen Prozesse erfassen sollten. Es ist überhaupt recht verwirrend für den unbefangenen Leser, wenn er in den drei Artikeln von GUGGENHEIM, FALK und JUNG sowie MEIXNER und REIK (s. unten) auf drei verschiedene Arten mit den Grundlagen der modernen Thermodynamik bekannt gemacht wird. Im Interesse des Handbuchbenutzers wäre etwas Koordination in der Darstellung der Grundlagen der Thermodynamik wünschenswert gewesen. Es ist dem Referenten allerdings auch bekannt, welche begrifflichen Schwierigkeiten eine derartige Darstellung bietet und wie weit die Meinungen der Fachleute gerade in bezug auf Prinzipienfragen auseinanderklaffen. So kann man nur hoffen, daß eines Tages die Brücke geschlagen wird zwischen den abstrakten und geistreichen Darlegungen von FALK und JUNG und den in der modernen Thermodynamik (unter Einschluß der Thermodynamik der irreversiblen Prozesse) tatsächlich benutzten Ausgangspostulaten und Prinzipien.

A. MÜNSTER diskutiert unter der Überschrift „Prinzipien der statistischen Mechanik" grundlegende Fragen der molekularstatistischen Theorie der Materie. Der Artikel ist klar und gründlich. Er schließt sich teilweise an Originalarbeiten des Autors an und bietet so eine Ergänzung und Vertiefung der elementaren Darstellung von GUGGENHEIM (s. oben). Es werden recht komplizierte und moderne Probleme behandelt, z.B. die Theorie der Schwankungen, der Phasenumwandlungen und Stabilitätsbedingungen.

Im darauffolgenden Aufsatz von J. MEIXNER und H. G. REIK wird ein sehr aktuelles Gebiet, die „Thermodynamik der irreversiblen Prozesse", dargestellt. Der Artikel geht inhaltlich über die bereits vorhandenen Monographien hinaus, finden sich hier doch z.B. die allgemeinste Formulierung der Onsager-Casimirschen Reziprozitätsbeziehungen sowie die Diskussion der generellen Beziehung zwischen Viskosität und chemischen Reaktionen, der Schallabsorption in Medien mit inneren Umwandlungen und Transporterscheinungen, der Analogien mit elektrischen Netzwerken, der allgemeinen Theorie der Relaxationserscheinungen, der kinetischen Fundamentgleichungen, der relativistischen Thermodynamik der irreversiblen Prozesse und der statistischen Theorie der irreversiblen Vorgänge. Der Aufsatz enthält neben gründlich und kritisch bearbeiteten Referaten aus der Literatur so viel Originelles und Grundsätzliches, daß er für den thermodynamisch interessierten Physiker oder Physikochemiker nahezu unentbehrlich ist. Die zahllosen Beiträge MEIXNERs zu diesem Gebiet garantieren eine authentische, bis ins letzte durchdachte und geschlossene Darstellung des interessanten und keineswegs abgeschlossenen Forschungszweiges.

Hohes Niveau zeichnet auch den letzten Artikel aus: „Probability and Stochastic Processes" von A. RAMAKRISHNAN. Der bekannte indische Theoretiker präsentiert hier eine von den Mathematikern schon weitgehend ausgearbeitete Theorie in ihrer Anwendung auf physikalische, hauptsächlich molekularstatistische, Probleme. Er stößt dabei bis in die vorderste Front der Grundfragen der modernen Physik vor. Vieles bleibt daher vorerst ungeklärt; aber die angeschnittenen Probleme werden souverän und kritisch beleuchtet.

Insgesamt kann der vorliegende Band, der nicht nur inhaltsreich, sondern auch vorzüglich ausgestattet ist, wärmstens empfohlen werden. Er ist zugeschnitten auf Physiker und Physikochemiker, die das anstrengende Studium theoretischer, teilweise mathematischer Darlegungen ohne große Hilfe von der Anschauung her (der dicke Band enthält nur 25 Figuren!) nicht scheuen.

R. HAASE (Aachen)

Kröner, E.: Kontinuumstheorie der Versetzungen und Eigenspannungen. (Ergebnisse der angewandten Mathematik, Heft 5.) Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer 1958. VII, 179 S. u. 39 Abb. Gr.-8°. DM 32.—.

Dieses Buch gibt eine ausgezeichnete Einführung in die Probleme der Eigenspannungen in der elastischen Kontinuumstheorie. Die Eigenspannungen können allgemein beschrieben werden durch eine Superposition elastischer Singularitäten. Diese Singularitäten entsprechen physikalisch kleinen Versetzungsschleifen, die somit als elementare Quellen für Eigenspannungen aufgefaßt werden können. Die elastische Theorie der Versetzungen und der Zusammenhang mit Eigenspannungen wird sehr ausführlich und klar dargestellt.

Ferner findet man, etwas kürzer dargestellt, einen Abriß der Kristallgittertheorie der Versetzungen sowie einen Überblick über Probleme nicht euklidischer Geometrie, welche mit Versetzungen zusammenhängen.

Dieses Buch ist lesenswert und zu empfehlen, nicht nur für Mathematiker und Elastizitätstheoretiker, sondern auch für den theoretischen Festkörperphysiker, der sich mit Versetzungsproblemen und plastischer Verformung befaßt.

G. LEIBFRIED (Aachen)

Herausgeber und verantwortlicher Redakteur: Professor Dr. Ernst Lamla, Göttingen. — Verantwortlich für den Anzeigenteil: Günter Holtz, Berlin-Wilmersdorf, Heidelberger Platz 3. — Springer-Verlag OHG Berlin-Göttingen-Heidelberg. — Druck der Universitätsdruckerei H. Stürtz AG., Würzburg. — Printed in Germany

Lichtelektrische Meßgeräte

Photozellen · Selenphotoelemente · CdS-Kristallzellen
Germaniumzellen · Silizium-Photoelemente
Beleuchtungsmesser 0,001—100000 Lux
Kolorimeter
Universal-Kolorimeter
Medico-Kolorimeter
Titrier-Kolorimeter
Röhren-Kolorimeter
Becherglas-Kolorimeter
Durchfluß-Kolorimeter
Spektral-Kolorimeter
Spektralphotometer 200—20000 nm
Flammenphotometer mit Membrankompressor
Multiflex-Galvanometer ab 10^{-9}—10^{-11} A
Farbanalysator
Glanzmesser · Reflexionsmesser
Transparenz- und Schwärzungsmesser
Leukometer
pH-Acidometer · Taschen-pH-Meter

Spezialfabrik lichtelektr. Zellen und Apparate

Dr. B. LANGE

Berlin-Zehlendorf, Hermannstraße 14-18

Soeben erschien:

Die Entstehung von Sternen durch Kondensation diffuser Materie

Von G. R. Burbidge, F. D. Kahn, R. Ebert, S. v. Hoerner, St. Temesvary

Mit 36 Abbildungen. VI, 330 Seiten Gr.-8°. 1960. In deutscher und englischer Sprache. Ganzleinen DM 38,—

INHALTSÜBERSICHT

The Formation of Stars by the Condensation of diffuse Matter. By Dr. G. R. Burbidge (Williamsbay, Wisc.) · The Formation of Stars by the Condensation of diffuse Matter. By Dr. F. D. Kahn (Manchester) · Die Entstehung von Sternen durch Kondensation diffuser Materie. Von Dr. R. Ebert (Hamburg), Dr. S. v. Hoerner (Heidelberg) und Dr. St. Temesváry (München) · Subject index.

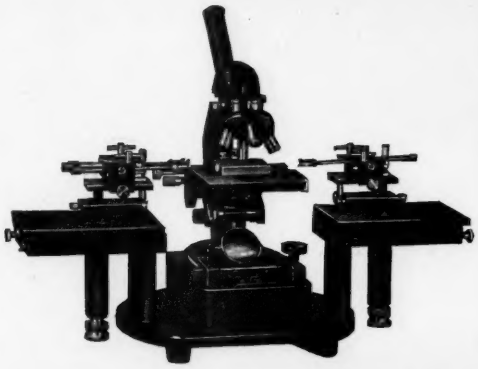
SPRINGER-VERLAG
BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG

GLEITMIKROMANIPULATOR

für sämtliche mikrurgischen Arbeiten, wie Injektionen und Operationen an lebenden Zellen, Bakterien usw. Das Gerät kann mit gleicher Sicherheit bei schwachen, mittleren und starken Vergrößerungen angewendet werden.

Anfragen unter 30/D 1 »Mitor« erbeten

JENOPTIK JENA GmbH



Vertrieb für die Bundesrepublik

Werner Jähnert, Göttingen

Generalvertretung der optischen Werke JENA

aus JENA

A 300791/1 a

Zur Frühjahrsmesse 1960 in Leipzig vom 28. 2. – 8. 3. in Halle 15 auf dem Gelände der Technischen Messe

LANDOLT-BÖRNSTEIN

Zahlenwerte und Funktionen

aus Physik, Chemie, Astronomie, Geophysik und Technik

Sechste Auflage

Unter vorbereitender Mitwirkung von J. D'Ans, A. Eucken †, G. Joos, W. A. Roth †

Herausgegeben von J. Bartels, P. ten Bruggencate, H. Hausen, K. H. Hellwege, Kl. Schäfer, E. Schmidt. In vier Bänden

Soeben erschien:

Zweiter Band: **Eigenschaften der Materie in ihren Aggregatzuständen**

In 10 Teilen

Zweiter Teil a: Gleichgewichte, Dampf-Kondensat und Osmotische Phänomene

Bearbeitet von A. Busch, G. G. Grau, W. Kast, A. Klemenc, W. Kohl, C. Kux, G. Meyerhoff, A. Neckel, E. Ruhtz, Kl. Schäfer, S. Valentiner

Herausgegeben von Klaus Schäfer und Ellen Lax

Mit 917 Abbildungen. XI, 974 Seiten 4⁰. 1960.

In Moleskin gebunden DM 448,—

INHALTSÜBERSICHT

Mechanisch-thermische Konstanten für das Gleichgewicht heterogener Systeme. Einstoffsysteme: Dampfdruck reiner Stoffe. Dichte koexistierender Phasen reiner Stoffe. Schmelzen und allotrope Umwandlungen unter Druck. Umwandlungstemperaturen kristalliner Flüssigkeiten.

Mehrstoffsysteme: Dampfdruck von Mischsystemen. Heterogene Gleichgewichte. Gefrierpunktserniedrigung. Siedepunktserhöhung. Osmotischer Druck.

SPRINGER-VERLAG · BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG